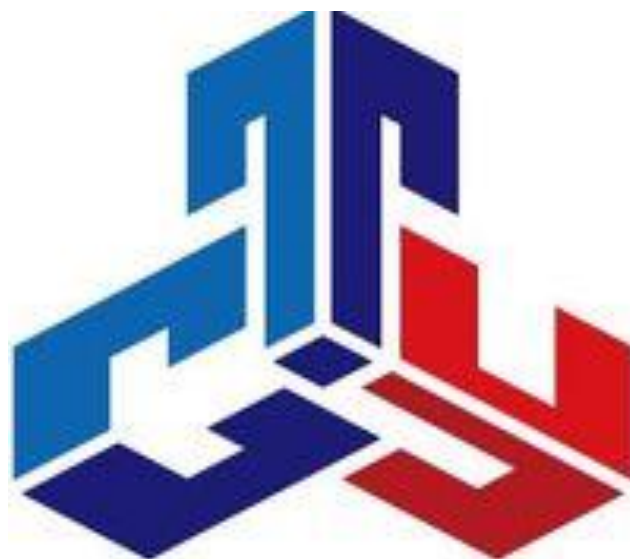


СОВРЕМЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



ХИМИЯ

**методические указания для выполнения
лабораторных работ**

Рязань 2018

УДК 54
ББК24.1
Х51

Химия; методические указания для выполнения лабораторных работ/ сост.

Кувшинкова А.Д., Совр. техн. универ-т. - Рязань, 2018. - 64 с.-50экз

Рецензент: кандидат технических наук, доцент, Царева А.В.,
нач. лаб ЗАО " РНПК "

Пособие содержит теоретические сведения и описания лабораторных работ,
выполняемых студентами по курсу «Химия».

Методические указания предназначены для студентов-бакалавров,
обучающихся по техническим специальностям.

*Печатается по решению Ученого Совета
Современного технического университета.*

УДК 54
ББК 24.1
Х51

© А.Д. Кувшинкова

© Современный технический университет , 2018

Лабораторная работа №1

Концентрация растворов

Цель работы — приобретение навыков приготовления растворов различной концентрации из сухой соли или более концентрированного раствора.

Основные теоретические сведения

Массу вещества измеряют в граммах, а количество вещества в молях.

Моль — количество вещества, которое содержит столько определенных структурных единиц (молекул, атомов, ионов и т.д.), сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода — ^{12}C .

При использовании термина моль следует указывать частицы, к которым относится этот термин. Соответственно можно говорить «моль молекул», «моль атомов», «моль ионов» и т.д. Например, моль молекул водорода, моль атомов водорода, моль ионов водорода. Так как 0,012 кг углерода — ^{12}C содержит $\sim 6,022 \cdot 10^{23}$ атомов углерода (постоянная Авогадро), то моль — такое количество вещества, которое содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ структурных элементов (молекул, атомов, ионов и др.)

Отношение массы вещества к количеству вещества называют **молярной массой** (M). Другими словами, молярная масса — это масса одного моля вещества. Основной единицей молярной массы является кг/моль, на практике г/моль. Например, молярная масса лития $M(\text{Li}) = 6,939$ г/моль, молярная масса метана $M(\text{CH}_4) = 16,043$ г/моль. Любое соединение, кроме молярной массы, характеризуется относительной молекулярной массой.

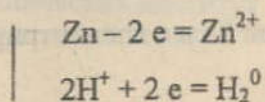
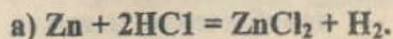
Относительная молекулярная масса M_r — это молярная масса соединения, отнесенная к 1/12 молярной массы атома углерода-12. Например, $M_r(\text{CH}_4) = 16,043$. Относительная молекулярная масса — величина безразмерная.

Относительная атомная масса A_r — это молярная масса атома вещества, отнесенная к 1/12 молярной массе атома углерода-12. Например, $A_r(\text{Li}) = 6,939$.

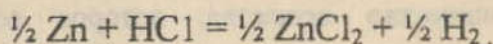
Эквивалент (Э) — это реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Так же, как молекула, атом или ион, эквивалент безразмерен. И так же, как в случае молекул, атомов или ионов, состав эквивалентов выражают с помощью знаков и формул.

Для того чтобы определить состав эквивалентов вещества и правильно записать его химическую формулу, надо исходить из конкретной реакции, в которой участвует данное вещество.

Рассмотрим несколько примеров определения формулы эквивалента:

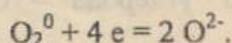
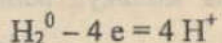
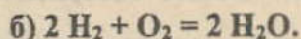


В данной окислительно-восстановительной реакции участвует два электрона. На один электрон приходится

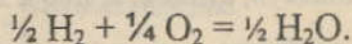


т.е. одному электрону соответствует $\frac{1}{2}$ атома Zn, одна молекула HCl, $\frac{1}{2}$ молекулы ZnCl₂ и $\frac{1}{2}$ молекулы H₂.

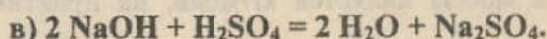
Отсюда $\mathcal{E}(\text{Zn}) = \frac{1}{2} \text{Zn}$, $\mathcal{E}(\text{HCl}) = \text{HCl}$; $\mathcal{E}(\text{ZnCl}_2) = \frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$, $\mathcal{E}(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \text{H}_2$.



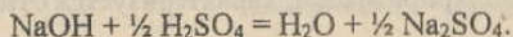
В данной окислительно-восстановительной реакции участвует четыре электрона. На один электрон приходится:



Отсюда: $\mathcal{E}(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \text{H}_2$; $\mathcal{E}(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \text{O}_2$; $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.



В данной ионообменной реакции участвуют два иона водорода. На один ион водорода приходится:



Поэтому $\mathcal{E}(\text{NaOH}) = \text{NaOH}$, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}$; $\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Так как моль — количество вещества, содержащего $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных элементов: атомов, молекул, ионов, эквивалентов, то таким образом, моль эквивалентов — количество вещества, содержащего $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов. Массу одного моля эквивалентов называют **молярной массой эквивалентов вещества** ($M_{\mathcal{E}}$) г/моль.

Например, молярные массы эквивалентов веществ в рассмотренных реакциях равны:

$$M_{\mathcal{E}}(\text{Zn}) = \frac{1}{2} M(\text{Zn}) = \frac{1}{2} \cdot 65 = 32,5 \text{ г/моль};$$

$$M_{\mathcal{E}}(\text{HCl}) = M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}; M_{\mathcal{E}}(\text{O}_2) = \frac{1}{4} M(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \cdot 32 = 8 \text{ г/моль} \text{ и т.д.}$$

Для расчета молярной массы эквивалентов вещества можно использовать формулы:

$$\text{а) для простого вещества: } M_{\mathcal{E}} = M_A / V,$$

где M_A — молярная масса атома данного вещества; V — валентность атома;

б) для сложного вещества $M_3 = M_A / (B \cdot n)$,

где M — молярная масса данного вещества; B — валентность функциональной группы; n — число функциональных групп в молекуле.

Для кислот функциональной группой является ион водорода, для оснований — ион гидроксила, для солей — ион металла. Например,

$$M_3(\text{Al}) = \frac{M_A}{B} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль};$$

$$M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M_A}{B \cdot n} = \frac{98}{1 \cdot 2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$M_3(\text{NaOH}) = \frac{M_A}{B \cdot n} = \frac{40}{1 \cdot 1} = 40 \text{ г/моль};$$

$$M_3(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M_A}{B \cdot n} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57 \text{ г/моль}$$

Остановимся на понятии объема моля эквивалентов газа. Как известно, моль любого газа при нормальных условиях ($T = 273\text{K}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$ или 760 мм рт. ст.) занимает объем, равный $22,4 \text{ л}$. Исходя из этой величины можно рассчитать объем одного моля эквивалентов газа при нормальных условиях.

Например, для водорода: $\mathcal{E}(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \text{H}_2$; моль эквивалентов водорода в два раза меньше его моля (молекул) и поэтому объем одного моля эквивалентов водорода также в два раза меньше его молярного объема: $22,4 \text{ л} : 2 = 11,2 \text{ л}$.

Для кислорода: $\mathcal{E}(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \text{O}_2$, отсюда объем одного моля эквивалентов кислорода в четыре раза меньше его молярного объема: $22,4 \text{ л} : 4 = 5,6 \text{ л}$.

Все вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. Массы участвующих в реакции веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов (закон эквивалентов):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\mathcal{E}1}}{M_{\mathcal{E}2}}$$

Поделив массу каждого вещества на молярную массу его эквивалента, получаем

$$\frac{m_1}{M_{\mathcal{E}1}} = \frac{m_2}{M_{\mathcal{E}2}}$$

т.е. количества молей эквивалентов, участвующих в реакции веществ, равны между собой.

Для реагирующих веществ, находящихся в растворе, закон эквивалентов записывают следующим образом:

$$C_{\text{эк}(1)} V_1 = C_{\text{эк}(2)} V_2,$$

где $C_{\text{эк}(1)}$ и $C_{\text{эк}(2)}$ — молярные концентрации эквивалентов растворов, моль экв/л; V_1 и V_2 — объемы реагирующих растворов, мл.

Пример 1. Какую навеску алюминия растворили в кислоте, если объем выделившегося водорода при температуре $T = 291 \text{ К}$ и давлении $P = 734 \text{ мм рт. ст.}$ равен 113 мл ?

Решение: а) Находим объем, который занимают 113 мл водорода при нормальных условиях:

$$V_0 = \frac{V \cdot P \cdot T_0}{P_0 \cdot T} = \frac{113 \cdot 734 \cdot 273}{760 \cdot 291} = 103 \text{ мл}$$

б) Зная, что молярная масса эквивалентов алюминия $MЭ(\text{Al}) = 9 \text{ г/моль}$ и объем одного моля эквивалентов водорода при н.у. равен $11,2 \text{ л}$, по закону эквивалентов рассчитываем навеску алюминия:

9 г Al вытесняют из кислоты 11 200 мл H_2

x г Al » » » 103 мл H_2

Следовательно, в кислоте растворили $0,082 \text{ г Al}$.

Пример 2. Молярная масса эквивалентов металла равна 56 г/моль . Сколько мл кислорода (н.у.) образуется при разложении $1,28 \text{ г}$ оксида этого металла?

Решение: а) Определяем молярную массу эквивалентов оксида металла. Оксид металла — это соединение металла с кислородом. Поэтому молярная масса эквивалентов оксида представляет собой сумму:

$$MЭ(\text{оксида}) = MЭ(\text{металла}) + MЭ(\text{кислорода}) = 56 + 8 = 64 \text{ г/моль}$$

б) зная, что 1 моль эквивалентов кислорода при н.у. занимает объем $5,6 \text{ л}$ по закону эквивалентов рассчитываем объем образовавшегося кислорода:

64 г оксида металла образуют 5600 мл O_2

1,28 » » » x » O_2

$$x = \frac{1,28 \cdot 5600}{64} = 112 \text{ мл}$$

Следовательно, образуется 112 мл O_2 .

Концентрацией называют отношение количества или массы вещества содержащегося в системе, к объему или массе этой системы. Известно несколько способов выражения концентрации.

Молярная концентрация c — отношение количества вещества (в молях), содержащегося в системе (например, в растворе), к объему V этой системы. Единица измерения молярной концентрации в СИ - моль/ м^3 (дольная производная — моль/л). Например, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль/л}$, $c(\text{KOH}) = 0,5 \text{ моль/л}$. Раствор, имеющий концентрацию 1 моль/л , называют молярным раствором и обозначают 1 М раствор; соответственно раствор, имеющий концентрацию $0,5 \text{ моль/л}$, обозначают $0,5 \text{ М}$.

Молярная концентрация эквивалентов $c_{\text{эк}}$ (нормальная концентрация) — это отношение количества вещества эквивалентов (моль) к объему раствора (л). Единица измерения нормальной концентрации моль/л. Например, $c_{\text{эк}}(\text{KOH}) = 1$ моль/л, $c_{\text{эк}}(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л, $c_{\text{эк}}(\frac{1}{3} \text{AlCl}_3) = 1$ моль/л. Раствор, в одном литре которого содержится 1 моль вещества эквивалентов, называют нормальным и обозначают 1 н. Соответственно могут быть 1 н, 0,01 н и т.п. растворы.

Моляльность — отношение количества растворенного вещества (в молях) к массе m растворителя. Единица измерения моляльности моль/кг. Например, $b(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = 2$ моль/кг.

Молярная доля — отношение количества вещества данного компонента (в молях), содержащегося в системе, к общему количеству вещества (в молях). Молярная доля может быть выражена в долях единицы, процентах (%), промилле (тысячная часть ‰) и в миллионных долях (млн^{-1}).

Массовая доля — отношение массы данного компонента, содержащегося в системе, к общей массе этой системы. Массовая доля может быть выражена в долях единицы, процентах (%), промилле (‰) и миллионных долях. Массовая доля данного компонента, выраженная в процентах, показывает, сколько граммов данного компонента содержится в 100 г раствора. (5% раствор HCl содержит 5 г HCl в 100 г раствора)

Объемная доля — отношение объема компонента, содержащегося в системе к общему объему системы. Объемная доля может быть выражена в долях единицы, процентах, промилле и миллионных долях.

Массовая концентрация — отношение массы компонента, содержащегося в системе (растворе), к объему этой системы (раствора). Единица измерения массовой концентрации — $\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{кг}/\text{дм}^3$, $\text{кг}/\text{см}^3$, $\text{г}/\text{дм}^3$ и $\text{г}/\text{мл}$.

Титр раствора Т — масса вещества, содержащегося в одном кубическом сантиметре или в одном миллилитре раствора. Единица измерения титра — $\text{кг}/\text{см}^3$, $\text{г}/\text{см}^3$, $\text{г}/\text{мл}$.

Пример 1. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов, титр и массовую долю (в %) H_2SO_4 в 2 М растворе, плотность которого $1,12 \text{ г}/\text{см}^3$.

Решение: а) Молярная масса H_2SO_4 равна 98 г/моль, молярная масса эквивалентов H_2SO_4 в кислотно-основной реакции равна 49 г/моль, следовательно, отношение $M(\text{H}_2\text{SO}_4)/M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$. Так как 1 М раствор H_2SO_4 содержит два моля эквивалентов кислоты, а 2 М раствор — четыре, раствор будет четырехнормальный (4 н.).

б) Для определения титра 2 М раствора H_2SO_4 находим массу кислоты, приходящуюся на один миллилитр раствора. 2 М раствор содержит 196 г H_2SO_4 в 1000 мл. Следовательно, в 1 мл раствора содержится $196/1000 = 0,196$ г H_2SO_4 или $T = 0,196$ г/мл.

в) Для определения массовой доли (в %) H_2SO_4 необходимо найти массу одного литра 2 М раствора H_2SO_4 :

$$m = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,12 = 1120 \text{ г.}$$

Зная, что в литре 2 М раствора кислоты содержится 196 г H_2SO_4 , определяем массу кислоты в 100 г раствора:

1120 г раствора содержат 196 г кислоты

100 г » » » х г » »

$$x = 17,5 \text{ г. Следовательно, массовая доля равна } 17,5 \text{ \%}.$$

Пример 2. Сколько миллилитров H_2SO_4 с плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ (массовая доля кислоты составляет 96 %) потребуется для приготовления 500 мл раствора кислоты с плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$ массовой долей кислоты 30%.

Решение. Масса 500 мл раствора с плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$ равна

$$m = V \cdot \rho = 500 \cdot 1,22 = 610 \text{ г.}$$

Находим массу H_2SO_4 , необходимую для приготовления 610 г раствора с массовой долей кислоты 30%

100 г раствора содержат 30 г кислоты

610 г » » » х г » »

$$x = \frac{30 \cdot 610}{100} = 183 \text{ г}$$

Определяем массу раствора с массовой долей H_2SO_4 96%, в котором содержится 183 г кислоты:

100 г раствора содержат 96 г H_2SO_4

х г » » » 183 г H_2SO_4

$$x = \frac{100 \cdot 183}{96} = 190,6 \text{ г}$$

Зная массу раствора H_2SO_4 с массовой долей кислоты 96%, рассчитаем его объем:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{190,6}{1,84} = 103,6 \text{ см}^3 (\text{мл})$$

Пример 3. Рассчитайте молярную концентрацию и молярную долю кислоты в растворе H_2SO_4 с плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$ и массовой долей 30%.

Решение а) Находим массу одного литра раствора H_2SO_4 с плотностью $1,22 \text{ г/см}^3$:

$$m = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,22 = 1220 \text{ г.}$$

Масса кислоты в этом растворе составляет:

100 г раствора содержат 30 г H_2SO_4

1220 г » » » x г H_2SO_4

$$x = \frac{1220 \cdot 30}{100} = 366 \text{ г/л}$$

Число молей кислоты в 1 л этого раствора

$$366/98 = 3,73 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, молярная концентрация раствора равна 3,73 моль/л

б) Молярная доля (N) кислоты в растворе равна:

$$N = \frac{n}{n + n_p},$$

где n и n_p — число молей кислоты и растворителя

В 100 г раствора содержится 30 г кислоты и 70 г воды.

Находим число молей кислоты ($M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль}$): $N = 30/98 = 0,31 \text{ моль}$;

число молей воды ($M(H_2O) = 18 \text{ г/моль}$): $n_p = 70/18 = 3,89 \text{ моль}$

Следовательно,

$$N = \frac{0,31}{0,31 + 3,89} = 0,074$$

Пример 4. Сколько граммов $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и воды потребуется для приготовления 40 г раствора соли, в котором массовая доля Na_2SO_4 составляет 10%?

Решение: Находим массу безводной соли, необходимую для приготовления 40 г раствора, с массовой долей Na_2SO_4 10%:

100 г раствора содержат 10 г Na_2SO_4

40 г » » » x г Na_2SO_4

$$x = \frac{30 \cdot 40}{100} = 4 \text{ г}$$

Вычисляем массу кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$, в котором содержится 4 г безводной соли (молярная масса Na_2SO_4 — 142 г/моль, $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ - 322 г/моль):

322 г $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ содержат 142 г Na_2SO_4

x г $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ » 4 г Na_2SO_4

$$x = \frac{322 \cdot 4}{142} = 9,07 \text{ г}$$

Масса воды, необходимая для приготовления 40 г раствора с массовой долей Na_2SO_4 10%, равна: $40 - 9,07 = 30,93 \text{ г}$.

Опыт 1.1. Определение молярной массы эквивалентов металла (Mg, Al или Zn) методом вытеснения водорода

Метод основан на измерении объема водорода, который выделяется из кислоты при действии на нее металла.

Применяемый для этой цели прибор (рис. 1) состоит из двух бюреток, укрепленных на штативе и соединенных резиновой трубкой. В такой сообщающийся сосуд наливают воду приблизительно до половины бюреток. Одну из бюреток сверху закрывают пробкой с отводной трубкой, к которой присоединяют пробирку, где происходит реакция между кислотой и металлом. Другая бюретка служит приемником для воды вытесняемой выделяющимся при реакции водородом.

Объем выделившегося водорода определяют по разности уровней воды в любой из бюреток до и после опыта при давлении в закрытой бюретке, равном атмосферному. Давление газа в закрытой бюретке равно атмосферному, если вода в обеих бюретках находится на одном уровне.

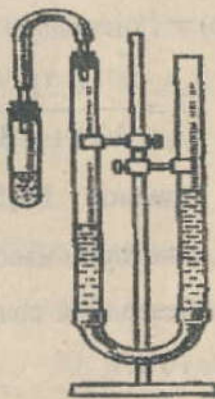


Рис. 1. Прибор для определения молярной массы эквивалентов металла

Даже при комнатной температуре пар над поверхностью воды обладает заметным давлением. Поэтому для определения парциального давления водорода необходимо от общего (атмосферного) давления, под которым находится водород, вычесть давление насыщенного водяного пара h :

$$P_{\text{H}_2} = p_{\text{атм}} - h$$

Для приведения объема выделившегося водорода к нормальным условиям используют уравнение газового состояния

$$\frac{V_0 p_0}{T_0} = \frac{V p}{T}$$

где V_0 — объем выделившегося водорода при н.у., мл; p_0 — парциальное давление водорода при н.у., равное 101,3 кПа (760 мм рт. ст.); T_0 — температура, 273 К; V — объем

выделившегося водорода при условиях опыта, мл; p — парциальное давление водорода при данных условиях, кПа (мм рт. ст.); T — температура опыта, К.

Определив объем водорода при н.у., вычисляют массу 1 моль эквивалентов металла:

m г металла вытесняют V_0 мл водорода

x » » » » 11 200 » »

Получите навеску металла у лаборанта. В пробирку налейте соляной кислоты (на одну четверть пробирки); поддерживая пробирку в наклонном положении, поместите навеску металла (не опуская в кислоту) на стенку у отверстия пробирки и закройте пробирку пробкой с отводной трубкой от бюретки.

Проверьте герметичность прибора. Для этого, не трогая бюретку с пробиркой, переместите другую бюретку вместе с лапкой штатива так, чтобы уровень воды в ней стал на 5—10 см выше, чем в первой бюретке. Если разница в уровнях не изменяется, прибор исправен («держит»); если уровни в бюретках выравниваются, прибор негерметичен, пропускает воздух, о чем следует заявить лаборанту.

Приведите воду в бюретках к одному уровню и отметьте уровень воды в открытой бюретке. Отсчет произведите по нижнему мениску жидкости с точностью до 0,1 мл.

Стряхните металл в кислоту (смойте его кислотой). Наблюдайте выделение водорода и вытеснение воды из бюретки. По окончании реакции дайте пробирке охладиться на воздухе, после чего снова приведите воду в бюретках к одинаковому уровню. Запишите новый уровень воды в бюретке. По разности уровней воды до и после реакции рассчитайте объем выделившегося водорода.

По данным опыта определите молярную массу эквивалентов металла. Сравнивая ее с теоретическим значением молярной массы эквивалентов металла (Mg, Al, Zn), определите, какой металл был взят для реакции.

Запишите в журнал: массу навески металла, г; уровень воды в бюретке до реакции, мл; уровень воды в бюретке после реакции, мл; температуру, К; атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.); давление насыщенного водяного пара, кПа (мм рт. ст.); давление водорода, кПа (мм рт. ст.).

По полученным данным рассчитайте: 1) объем выделившегося водорода; 2) объем водорода при нормальных условиях; 3) теоретическую молярную массу эквивалентов Mg, Al, Zn; 4) опытную молярную массу эквивалентов металла; 5) определите абсолютную и

относительную ошибки опыта; 6) определите скорость реакции $C = \frac{V_{H_2}}{dt}$ мл/мин. Запишите уравнение реакции взаимодействия металла с соляной кислотой.

ОПЫТ 1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТОВ ВЕЩЕСТВА В РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА

В данном опыте предлагается определить молярную массу эквивалентов щелочи (NaOH , KOH , Ca(OH)_2 или Ba(OH)_2) на основании результатов реакции нейтрализации, которую проводят методом титрования.

В бюретку налейте раствор кислоты известной нормальной концентрации и приведите бюретку в рабочее положение. В коническую колбу поместите необходимое количество раствора неизвестной щелочи с указанным титром раствора. Добавьте 1-2 капли метилоранжа.

Оттитруйте раствор щелочи. Для этого при непрерывном помешивании раствора кислоты приливайте в него по каплям раствор кислоты из бюретки до появления слабой розовой окраски.

Титрование повторите. Результат не должен отличаться более чем на 0,1 мл.

Запишите в журнал результаты титрования.

По закону эквивалентов рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов раствора щелочи, а затем молярную массу ее эквивалентов. Определите, какая щелочь была взята для реакции, сравните полученный результат с теоретической молярной массой эквивалентов. Определите формулу щелочи, составьте уравнение химической реакции.

ОПЫТ 1.3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА С ЗАДАННОЙ МАССОВОЙ ДОЛЕЙ СОЛИ

1) Получите у преподавателя задание и рассчитайте, сколько потребуется соли и воды для приготовления 100 мл раствора заданной концентрации.

Взвесьте на лабораторных технохимических весах нужное количество соли и высыпьте ее в коническую колбу на 300 мл. Отмерьте цилиндром необходимое количество воды и вливайте в колбу с солью (воду необходимо приливать постепенно, все время перемешивая раствор).

Приготовленный раствор из колбы перелейте в цилиндр и измерьте ареометром его плотность. По табличным данным рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов и титр приготовленного раствора.

Результаты опыта сведите в таблицу:

Масса		Плотность раствора	Концентрация приготовленного раствора		Т титр
Соли	Воды		Молярная	Молярная концентрация эквивалентов	

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называют эквивалентом вещества?
2. Как определить молярную массу эквивалентов кислоты, основания, соли в ионообменных реакциях? Приведите примеры и расчеты.
3. К раствору, содержащему 1 г соляной кислоты, прибавили раствор, содержащий 1 г гидроксида натрия. Будет ли полученный раствор нейтральным, кислым или щелочным? Ответ подтвердите расчетом.
4. Сколько молей эквивалентов цинка вступило в реакцию с кислотой, если при этом выделилось 2,8 л водорода при н.у.?
5. Металл массой 0,50 г вытеснил из раствора кислоты 198 мл водорода, собранного и измеренного над водой при 25° С и 745 мм рт. ст. Давление насыщенного водяного пара равно 23,5 мм рт. ст. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла.
6. При взаимодействии 6,75 г металла с серой образовалось 18,75 г сульфида. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла.
7. В одном литре раствора содержится 10,6 г карбоната натрия Na_2CO_3 . Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов раствора и титр.
8. Для приготовления раствора взяли 5,6 г гидроксида калия KOH и 500 г воды. Вычислите моляльность приготовленного раствора и молярную долю растворенного вещества.
9. Сколько граммов тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ необходимо для приготовления 300 г раствора, в котором массовая доля тиосульфата натрия равна 5%?
10. Сколько граммов гидроксида натрия NaOH нужно взять, чтобы приготовить 5 л 0,1 М раствора NaOH ?
11. Сколько граммов $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ и воды потребуется для приготовления 200 мл раствора сульфата меди, в котором массовая доля CuSO_4 составляет 5%? Плотность раствора 1,022 г/см³.
12. Сколько миллилитров 2 М раствора NaCl необходимо для приготовления 500 мл раствора с плотностью 1,02 г/см³, в котором массовая доля NaCl равна 2%? Вычислите массовую концентрацию приготовленного раствора.

Лабораторная работа №2

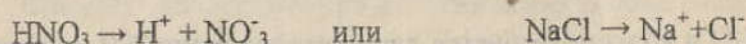
Свойства водных растворов электролитов

Цель работы — ознакомление с электрохимическим методом определения степени диссоциации электролитов, основанном на свойстве их водных растворов проводить электрический ток. Изучение зависимости степени диссоциации слабого электролита от концентрации раствора. Определение водородного показателя среды методами рН-метрии; проведение расчетов рН водных растворов сильных и слабых кислот и оснований.

Электролитами называют вещества, диссоциирующие в воде, других полярных жидкостях или расплавах на ионы. Растворы и расплавы электролитов проводят электрический ток. Распад молекул вещества на ионы называют **электролитической диссоциацией**. Перенос тока в растворах и расплавах электролитов осуществляется ионами, поэтому их в отличие от электронных проводников называют ионными проводниками или проводниками второго рода. К электролитам относят соли, кислоты, основания.

Для количественной характеристики электролитической диссоциации вводится понятие степени диссоциации α :
$$\alpha = c/c_0$$
 где c — концентрация продиссоциировавших молекул, моль/л; c_0 — исходная концентрация раствора, моль/л.

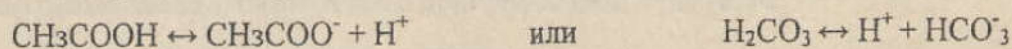
Все электролиты делят на сильные и слабые. К сильным относятся те, степень диссоциации которых равна единице, т.е. их концентрация равна концентрации раствора $c = c_0$. Электролитическая диссоциация сильных электролитов протекает необратимо:



Концентрация азотной кислоты $[\text{HNO}_3]$ равна концентрации ионов H^+ и NO_3^- .

К сильным электролитам относятся практически все соли, гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов и некоторые кислоты (например, HCl , HNO_3 и H_2SO_4).

Степень диссоциации слабых электролитов меньше единицы ($c < c_0$). Их диссоциация протекает обратимо:



Константу равновесия электролитической диссоциации слабого электролита называют **константой диссоциации**. Например, при 298 К:

$$K_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,4 \cdot 10^{-7}$$

Сравнивая значения констант диссоциации можно сказать, что у угольной кислоты способность к диссоциации на ионы меньше, чем у уксусной.

Степень (α) и константа диссоциации слабого электролита связаны зависимостью (закон разведения Оствальда):

$$K = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) V}$$

где $V = 1/c_0$ — разведение раствора, л/моль.

Количественной характеристикой способности растворов электролитов проводить электрический ток является электрическая проводимость. Различают удельную σ и молярную μ электрическую проводимость.

Удельная электрическая проводимость раствора σ ($\text{См}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) — величина, обратная удельному электрическому сопротивлению:

$$\sigma = 1/\rho. \quad (1)$$

Молярная электрическая проводимость раствора μ ($\text{См}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) это электрическая проводимость такого объема раствора, в котором содержится один моль растворенного вещества:

$$\mu = 1000 \sigma / c_0 \quad (2)$$

μ возрастает с уменьшением c_0 (или с увеличением V), достигая некоторого предельного значения.

Проводниками электрического тока в растворах электролитов являются ионы, поэтому электрическая проводимость тем выше, чем больше ионов в растворе. Известно, что концентрация ионов в растворах слабых электролитов тем больше, чем больше степень диссоциации электролита α . Установлено, что между электрической проводимостью и степенью диссоциации существует взаимосвязь, которая выражается формулой:

$$\alpha = \mu / \mu_\infty \quad (3)$$

где μ_∞ - табличная величина.

Итак, чтобы вычислить степень диссоциации электролита (α) в растворе заданной концентрации при данной температуре, необходимо знать молярную электрическую проводимость (μ) этого раствора при той же температуре. Молярную электрическую проводимость рассчитывают по уравнению (2). Удельная электрическая проводимость раствора электролита, являясь величиной, обратной удельному сопротивлению раствора (ρ), может быть вычислена по экспериментально найденному значению электрического сопротивления (R) раствора электролита заданной концентрации при данной температуре.

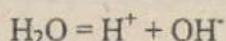
Водородный показатель среды

Водородный показатель среды водного раствора электролита рН равен взятому с обратным знаком десятичному логарифму концентрации ионов водорода в этом растворе:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Среда водного раствора электролита может быть кислой, нейтральной или щелочной. Носителями кислотных свойств являются ионы H^+ , а основных — ион OH^- , поэтому в кислых растворах $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, а в щелочных — меньше. Растворы, в которых $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ называют нейтральными.

При электролитической диссоциации воды образуется равное количество ионов H^+ и OH^- :



Константа диссоциации воды при 295 К равна $1,8 \cdot 10^{-16}$, а $[\text{H}_2\text{O}]$ при той же температуре равна примерно 55,56 моль/л:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$\text{Отсюда } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

Величина $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ — называется ионным произведением воды.

При 295 К $K_w = 10^{-14}$. В нейтральных растворах $[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л (рН=7), в кислых $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л (рН < 7), в щелочных $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л (рН > 7).

Наряду с показателем рН используется показатель рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

Исходя из значения ионного произведения воды K_w при 295 К $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

При расчете водородного показателя среды водных растворов сильных кислот и оснований следует учитывать необратимость процесса их электролитической диссоциации ($\alpha = 1$): $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ и $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Концентрация ионов H^+ в растворах одноосновных сильных кислот и концентрация ионов OH^- в растворах одноосновных щелочей численно равны молярности растворов. Например, $[\text{H}^+]$ в 0,001 М растворе HCl равна 0,001 моль/л, а $[\text{OH}^-]$ в 0,01 М растворе NaOH равна 0,01 моль/л.

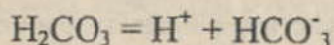
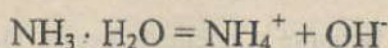
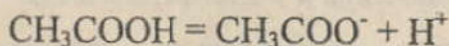
Чтобы вычислить значение водородного или гидроксильного показателя среды (рН или рОН), нужно знать концентрации ионов H^+ или OH^-

Пример 1. Вычислите рН 0,01 М раствора HNO_3 .

Решение. $\text{pH} = -\lg 10^{-2} = 2$.

В случае расчета рН раствора щелочи целесообразно воспользоваться приведенной схемой для вычисления гидроксильного показателя среды рОН, а затем найти водородный показатель среды по разности $pH = 14 - pOH$.

При расчете водородного показателя среды водных растворов слабых кислот и оснований следует учитывать обратимость процесса их электролитической диссоциации ($\alpha < 1$):



Концентрация ионов H^+ в растворах слабых кислот и концентрация ионов OH^- в растворах слабых оснований численно равны концентрации продиссоциировавших молекул электролита, а не исходной концентрации раствора, как в случае сильных кислот и оснований. Концентрацию продиссоциировавших на ионы молекул электролита определяют, исходя из степени диссоциации:

$$c = \alpha c_0,$$

где c_0 — исходная концентрация, моль/л.

Степень диссоциации рассчитывают на основании закона Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}$$

Значения констант диссоциации некоторых слабых электролитов приведены в приложении. Чаще пользуются формулой $K \cong \alpha^2 \cdot c_0$, считая, что $\alpha \ll 1$. В случаях, когда расчет по упрощенному уравнению дает результат $\alpha > 0,1$, вычисления повторяют, не пренебрегая величиной α в знаменателе дроби.

Определив степень диссоциации α и концентрацию молекул, распавшихся на ионы (c), вычисляют рН или рОН раствора электролита, считая, что $c = [H^+]$ (кислота) или $c = [OH^-]$

Пример 2. Вычислите рН 0,01 М раствора аммиака.

Решение. Степень диссоциации $NH_3 \cdot H_2O$ в 0,01 М растворе равна:

$$\alpha = \sqrt{K / c_0} = \sqrt{1.79 \cdot 10^{-5} / 0.01} = 4.2 \cdot 10^{-2}$$

Находим концентрацию молекул $NH_3 \cdot H_2O$, распавшихся на ионы, и равную ей концентрацию ионов OH^- : $c = \alpha c_0 = 4.2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 4.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[OH^-] = 4.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Определяем рОН и рН 0,01 М раствора аммиака:

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 4.2 \cdot 10^{-4} = 3.33,$$

$$pH = 14 - 3.33 = 10.67.$$

ОПЫТ 2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Электрохимический метод определения степени диссоциации слабого электролита в растворе заданной концентрации при данной температуре сводится к измерению удельной электрической проводимости раствора электролита заданной концентрации (при $T = \text{const}$) и последующему расчету значений μ и α по формулам (2—3).

Измеряют удельную электрическую проводимость раствора с помощью кондуктометра. Получите задание у преподавателя. Налейте в U-образную трубку (на 1/2 его объема) анализируемый раствор и поместите в него измерительные электроды.

Выполнив измерения, выньте из раствора измерительные электроды и поместите их в стакан с водой. Вылейте раствор из измерительного стакана и ополосните его.

Повторите с растворами других концентраций. Зная удельную электрическую проводимость концентрации анализируемых растворов, вычислите по уравнению (2) молярную электрическую проводимость μ и по уравнению (3) степень диссоциации уксусной кислоты α (при $\mu_{\infty,291} = 350 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$). Рассчитайте по закону разведения $\alpha_{\text{теор}}$ уксусной кислоты в анализируемом растворе. Заполните таблицу:

Номер Опыта	Концентрация $c_{\text{0,CH}_3\text{COOH}}$ моль/л	Разведение $V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ л/моль	$\mu \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ Ом^{-1}	Степень диссоциации	
				$\alpha_{\text{изм}}$	$\alpha_{\text{теор}}$

На основании данных таблицы постройте (на миллиметровой бумаге): а) график зависимости молярной электрической проводимости раствора CH_3COOH от разведения раствора в координатах $\mu = f(V \cdot 10^{-3})$; б) график зависимости $\alpha_{\text{теор}}$ от концентрации раствора c_0 и график зависимости $\alpha_{\text{изм}}$ от концентрации раствора c_0 (на одном чертеже).

ОПЫТ 2.2. ИЗМЕРЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ СРЕДЫ РАСТВОРА pH ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Электрохимический метод определения водородного показателя среды более точен; он основан на измерении разности потенциалов двух электродов, помещенных в анализируемый раствор. Один из этих электродов — электрод сравнения — в процессе измерения имеет постоянный потенциал, а потенциал второго электрода (обычно стеклянного) зависит от величины $[\text{H}^+]$ анализируемом растворе.

Потенциал стеклянного электрода относительно электрода сравнения измеряется рН-метром, показывающая шкала которого градуирована в единицах рН и позволяет производить непосредственный отсчет измеряемой величины. Электрохимический метод определения водородного показателя называют еще методом рН-метрии.

pH-метр-милливольтметр предназначен для определения водородного показателя среды (pH) и окислительно-восстановительного потенциала электрода.

При работе на pH-метре соблюдайте следующие правила:

- а) перед каждым погружением электродов в анализируемый раствор их необходимо тщательно промыть дистиллированной водой и удалить с них избыток воды фильтровальной бумагой;
- б) окончательный результат измерения установится примерно через 30 с;
- в) после измерения необходимо промыть электроды и погрузить их в дистил. воду.

Задание 1. Из 0,1 М раствора HCl приготовьте в мерной колбе (50 мл) раствора меньшей концентрации (задание получите у преподавателя).

Рассчитанный объем 0,1 М раствора HCl внесите в мерную колбу из бюретки. Доведите раствор до метки дистиллированной водой, закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте. Измерьте pH раствора с помощью pH-метра.

При оформлении результатов опыта запишите: 1. Полученное задание; 2. Расчет объема 1 н. HCl, необходимого для приготовления раствора заданной концентрации; 3. Измеренное значение pH приготовленного раствора HCl; 4. Расчет значения pH раствора HCl заданной концентрации.

Задание 2. Измерьте pH растворов уксусной кислоты из предыдущего опыта с помощью pH-метра. Сравните полученные значения с теоретически рассчитанными.

Контрольные вопросы

1. Составьте уравнения электролитической диссоциации уксусной и сероводородной кислот (две ступени). Запишите выражения соответствующих констант диссоциации.
2. Вычислите pH 0,05 М раствора NaOH.
3. Рассчитайте концентрацию ионов OH^- в 0,05 М растворе аммиака.
4. Рассчитайте концентрацию ионов OH^- в растворе, если $\text{pH} = 2$.
5. Концентрация ионов OH^- в водном растворе равна 10^{-3} моль/л. Вычислите pH раствора.
6. Рассчитайте pH 0,05 М водного раствора HNO_3 .
7. Рассчитайте pH 0,05 М водного раствора KOH.
8. Найдите молярную концентрацию раствора HCl, pH которого 2,5
9. Найдите молярную концентрацию раствора NaOH, pH которого 12.
10. Зная константу диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, найдите: а) степень диссоциации; б) концентрацию ионов OH^- ; в) pH раствора, если концентрация раствора 0,01 моль/л.
11. Учитывая только первую ступень диссоциации, вычислите водородный показатель среды 0,02 М раствора H_2CO_3 .

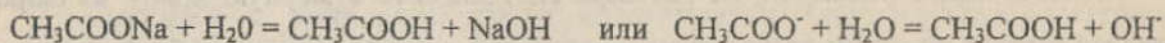
Работа №3

Гидролиз солей. Индикаторы

Цель работы — изучение некоторых свойств водных растворов солей, связанных с реакцией гидролиза.

Гидролизом называют обменные химические реакции, протекающие с участием воды. Если в обменную реакцию с водой вступает соль, то взаимодействие называют гидролизом соли.

Признаком гидролиза соли является изменение нейтральной реакции среды водного раствора. Например, при растворении в воде ацетата натрия CH_3COONa раствор подщелачивается ($\text{pH} > 7$) вследствие образования избытка ионов OH^- :



Однако не все соли вступают в реакцию гидролиза. В зависимости от силы кислоты и основания, образующих соль, все соли можно поделить на четыре типа по схеме, приведенной в таблице 1.

Рассмотрим протекание гидролиза в зависимости от состава солей.

Таблица 1.

ОСНОВАНИЯ	КИСЛОТЫ	
	СИЛЬНЫЕ	СЛАБЫЕ
СИЛЬНЫЕ	I NaCl , KNO_3	III Na_2CO_3 , K_2S
СЛАБЫЕ	II $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZnCl_2	IV $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Al_2S_3

I. Если в воде растворена соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой (NaCl), то ионы этой соли не образуют с ионами H^+ и OH^- слабодиссоциирующих соединений. Равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами не нарушается. Растворы остаются нейтральными. Следовательно, соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергается.

II. Соль слабой кислоты и сильного основания:

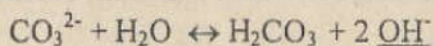
В молекулярной форме: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ (1 ступень);

в ионной форме: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.

$\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ (2 ступень);

$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$.

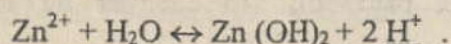
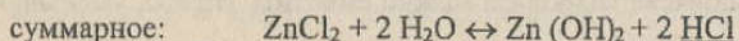
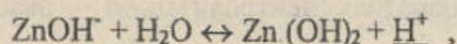
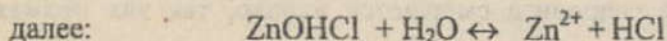
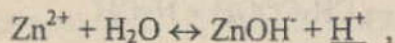
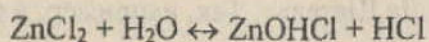
Суммарное уравнение: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{NaOH}$ или



В растворе накапливаются ионы OH^- .

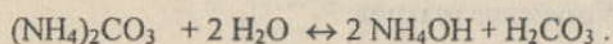
Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, ведет к увеличению в растворе концентрации ионов OH^- . Раствор такой соли обладает щелочными свойствами, $\text{pH} > 7$.

III. Соль слабого основания и сильной кислоты:



Следовательно, в растворе появляется избыток ионов водорода, среда становится кислой $\text{pH} < 7$.

IV. Соль слабой кислоты и слабого основания. При гидролизе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ происходит образование двух слабых электролитов:



Концентрации свободных ионов H^+ и OH^- практически не меняются, раствор остается нейтральным. Такие соли в воде разлагаются почти полностью. К ним относятся $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Al_2S_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и др.

О глубине протекания процесса гидролиза соли при заданных условиях можно судить по степени гидролиза β , являющейся отношением концентраций гидролизованых ионов (c) к их исходной концентрации в растворе (c_0):

$$\beta = c/c_0 \quad (1)$$

Реакция гидролиза соли обратима. В прямом направлении (\rightarrow) она протекает в сторону образования молекул (основных ионов) слабых оснований или молекул (кислых ионов) слабых кислот, а в обратном (\leftarrow) в сторону образования молекул воды. Реакцию образования молекул H_2O из ионов H^+ и OH^- называют реакцией нейтрализации. Следовательно, реакция гидролиза соли обратна реакции нейтрализации.

К реакции гидролиза соли применимы все положения и законы учения о химическом равновесии. Константа равновесия реакции гидролиза называется константой гидролиза соли K_r . Ее величина характеризует соотношение между равновесными концентрациями (активностями) всех компонентов системы. Связь между константой

гидролиза соли (K_r) и степень гидролиза (β) в растворе заданной концентрации (c_0)

выражается законом Оствальда:
$$K_r = \frac{\beta^2 c_0}{1 - \beta}$$

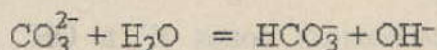
Равновесие процесса гидролиза подвижно и может быть смещено вправо (\rightarrow) или влево (\leftarrow) в соответствии с принципом Ле Шателье. Так, например, в реакции:



при повышении температуры равновесие гидролиза смещается вправо, так как прямая реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), а обратная (нейтрализация) — экзотермическая ($\Delta H < 0$). При постоянной температуре равновесие гидролиза можно сместить вправо, уменьшая концентрацию раствора (разбавляя раствор); это следует из закона Оствальда: при постоянной константе гидролиза степень гидролиза тем больше чем меньше c_0

Пример 1. Рассчитайте константу и степень гидролиза соли Na_2CO_3 в 0,001 М растворе при 298 К, учитывая только первую ступень процесса.

Решение. Соль Na_2CO_3 образована сильным основанием и слабой кислотой, поэтому гидролизуются ионы CO_3^{2-} . Уравнение реакции



Константа равновесия процесса (в этом случае $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$)

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

умноженная на концентрацию воды

$$K_r = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

называется константой гидролиза соли. Ее вычисляют по формуле:

$$K_r = \frac{K_B}{K_{(\text{CH}_3\text{COOH})}}$$

где K_B — ионное произведение воды; $K_{(\text{CH}_3\text{COOH})}$ — константа диссоциации продукта гидролиза. Следовательно, $K_r = 10^{-14} / (4,8 \cdot 10^{-11})$

Следует обратить внимание на то, что величина константы гидролиза, как и любой другой константы равновесия реакции, не зависит от концентрации растворенного вещества, а зависит лишь от температуры.

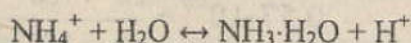
Степень гидролиза β может быть вычислена по формуле (2):

$$K_r = \frac{10^{-14}}{4.8 \cdot 10^{-11}} = \frac{\beta^2 C_0}{1 - \beta}$$

Откуда $\beta = 0,36$.

Пример 2. Рассчитайте pH 0,1 М раствора NH_4Cl .

Решение. Соль NH_4Cl образована слабым основанием и сильной кислотой, поэтому гидролизуются ионы NH_4^+ . Уравнение реакции:



При гидролизе хлорида аммония в растворе образуется избыток ионов водорода. Водородный показатель среды вычисляют по формуле $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$

$[\text{H}^+]$ в растворе NH_4Cl равна концентрации прореагировавших ионов NH_4^+ .

Значение $[\text{NH}_4^+]$ вычисляют по уравнению (1):

$$[\text{H}^+] = [\text{NH}_4^+] = \beta \cdot c_0 = \beta \cdot 0,1$$

Степень гидролиза соли β определяем по уравнению (2):

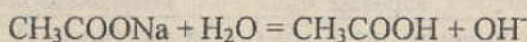
$$\beta = \sqrt{\frac{K_r}{c_0}} = \frac{K_b}{K_{\text{дNH}_3, \text{H}_2\text{O}}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}} = 0,75 \cdot 10^{-4}$$

Зная β находим pH: $[\text{H}^+] = 0,1 \cdot 0,75 \cdot 10^{-4} = 0,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л,

$$\text{pH} = -\lg 0,75 \cdot 10^{-5} = 5,125.$$

Пример 3. Вычислите концентрацию раствора CH_3COONa , pH которого 9,5.

Решение. Уравнение реакции гидролиза ацетата натрия



Чтобы найти концентрацию раствора c_0 , надо записать выражение для константы

гидролиза:
$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

В числителе и знаменателе дроби стоят равновесные концентрации реагентов. Если обозначить исходную концентрацию иона CH_3COO^- как c_0 , то равновесная концентрация этого иона будет $(c_0 - c)$, где c — концентрация гидролизованных ионов CH_3COO^- .

Из уравнения реакции гидролиза следует, что $c = [\text{H}^+]$, так как каждый ион OH^- образуется из одной молекулы H_2O , а одна молекула H_2O взаимодействует с одним ионом CH_3COO^- . Зная $[\text{H}^+]$ находим $[\text{OH}^-]$ из ионного произведения воды:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w; \quad [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$$

Поскольку pH раствора CH_3COONa равен 9,5, находим $[\text{H}^+]$: $9,5 = -\lg [\text{H}^+]$, откуда $[\text{H}^+] = 10^{-9,5}$ моль/л, а $[\text{OH}^-] = 10^{-4,5}$ моль/л.

Подставляя найденные значения концентраций в выражение для константы гидролиза, получаем:

$$K_r = \frac{10^{-4,5} \cdot 10^{-4,5}}{c_0 - 10^{-4,5}};$$

$$K_r = \frac{K_B}{K_{(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5}} = 0,57 \cdot 10^{-9};$$

$$0,57 \cdot 10^{-9} = \frac{10^{-4,5} \cdot 10^{-4,5}}{c_0 - 10^{-4,5}}$$

откуда $c_0 = 1,75$ моль/л.

ОПЫТ 3.1. ИЗМЕРЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ СРЕДЫ РАСТВОРА МЕТОДОМ ВИЗУАЛЬНОГО КОЛОРИМЕТРИРОВАНИЯ

Колориметрический метод измерения pH основан на способности некоторых органических соединений изменять свою окраску в зависимости от активности иона водорода a_{H^+} в растворе электролита. Эти соединения называют кислотно-основными индикаторами. Ниже приведены названия некоторых индикаторов и указаны области перехода их окраски.

Индикатор	Область перехода pH	Окраска в растворе	
		более кислом	более щелочном
Малахитовый зеленый	0,0-2,0	Желтая	Голубовато-зеленая
Метиловый оранжевый	3,1-4,4	Красная	Желтая
Лакмус	6,0-8,0	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,2-10,0	Бесцветная	Малиновая
Малахитовый зеленый	11,5-13,2	Голубовато-зеленая	Бесцветная

В три пробирки внесите по 1 мл 0,1 М раствора HCl. Затем в первую пробирку добавьте 1 каплю индикатора метилового оранжевого, во вторую – 1 каплю лакмуса, в третью 1 каплю фенолфталеина. Отметьте, в какой пробирке и каким образом изменился цвет индикатора.

Тот же самый опыт проделайте с 1 М раствором КОН и определите изменение цвета индикаторов в щелочной среде.

ОПЫТ 3.2. ВЛИЯНИЕ СОЛИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ НА ДИССОЦИАЦИЮ ЭТОЙ КИСЛОТЫ

В две пробирки внесите по 1 мл 0,1 М раствора CH_3COOH . В каждую пробирку добавьте по 1 капле индикатора метилового оранжевого. Под влиянием каких ионов метиловый оранжевый приобретает розовую окраску? Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, в другую внесите 1-2 микрошпателя ацетата натрия и перемешайте раствор. Сравните окраску полученного раствора с окраской в контрольной пробирке. На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски метилового

оранжевого? Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты и выражение для константы ее диссоциации. Объясните, как смещается равновесие диссоциации кислоты при добавлении к ней ацетата натрия. Как меняется при этом степень диссоциации уксусной кислоты и концентрация ионов H^+ ?

ОПЫТ 3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИИ СРЕДЫ РАСТВОРА СОЛИ С ПОМОЩЬЮ рН-метра.

Измерьте рН полученного у инженера раствора с помощью рН-метра.

Составьте уравнение гидролиза соли (первая ступень) и вычислите рН раствора. Сравните теоретические и экспериментальные результаты.

ОПЫТ 3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИИ СРЕДЫ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГИ.

На полоску универсальной индикаторной бумаги нанесите по 1 капле предложенных растворов солей и с помощью прилагаемой шкалы определите значение рН раствора.

Какие из исследованных солей подвергаются гидролизу? Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций их гидролиза и укажите вид гидролиза каждой соли (простой или ступенчатый). Сделайте выводы о реакции среды в растворах различных солей.

Контрольные вопросы и задачи

1. Имеются растворы солей KCl , $NaCl$, $SiCl_2$ и $AlCl_3$. В каких растворах концентрация иона H^+ равна концентрации иона OH^- ? Ответ поясните.
2. Можно ли, пользуясь фенолфталеином, отличить водный раствор Na_2SiO_3 от водного раствора Na_2SO_4 ? Ответ поясните.
3. Можно ли с помощью рН-метра отличить водный раствор KCl от водного раствора NH_4Cl ? Ответ поясните.
4. Справедливо ли утверждение о том, что водные растворы $NaCl$ и KCl имеют одинаковое значение водородного показателя среды? Ответ поясните.
5. Используя справочные данные, рассчитайте константу гидролиза соли CH_3COONa .
6. Используя справочные данные, рассчитайте степень гидролиза соли CH_3COONa в 0,01 М растворе.
7. На примерах гидролиза солей Na_3PO_4 и $FeCl_3$ объясните ступенчатое протекание процесса гидролиза при нагревании или разбавлении растворов. Составьте уравнения.
8. Вычислите рН 0,001 М раствора Na_2CO_3 (учитывайте только первую ступень гидролиза).
9. Вычислите рН 0,1 М раствора $CuCl_2$ (учитывайте только первую ступень гидролиза).
10. рН водного раствора NH_4Cl равен 5. Составьте уравнение реакции гидролиза и рассчитайте исходную концентрацию раствора.

Лабораторная работа № 4.

Кинетика химических реакций. Равновесие

Цель работы - изучение скоростей химических реакций и химического равновесия, влияния различных факторов на химическое равновесие.

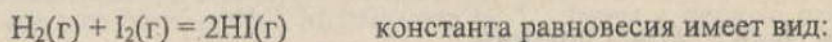
Скоростью химической реакции называют изменение концентрации реагирующего вещества в единицу времени. Скорость реакции определяется природой реагирующих веществ и зависит от условий протекания процесса (концентрации реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора и др.).

Понятие «химическое равновесие» применимо только к обратимым реакциям. Химическим равновесием называют такое состояние реагирующей системы, при котором скорость прямой реакции $v \rightarrow$ равна скорости обратной реакции $v \leftarrow$. Равенство $v \rightarrow = v \leftarrow$ является кинетическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие характеризуется постоянством величины энергии Гиббса системы G_T . Равенство $\Delta G_T = 0$ является термодинамическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие характеризуется постоянным для данных условий соотношением равновесных концентраций всех веществ, участвующих во взаимодействии.

Величина, равная отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, называется константой равновесия. Для обратимой реакции:



$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Константа равновесия зависит от природы реагентов, температуры и не зависит от исходной концентрации веществ в системе.

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса данной реакции (ΔG_T^0) следующим соотношением:

$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$$

где R — универсальная газовая постоянная [8,31 Дж/(моль · К)]; T — абсолютная температура; K — константа равновесия.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока постоянны параметры, при которых оно установилось. При изменении условий равновесие нарушается. Через некоторое время в системе вновь наступает равновесие,

характеризующееся новым равенством скоростей и новыми равновесными концентрациями всех веществ.

Равновесие смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по-разному влияет на скорости прямой и обратной реакций. Равновесие смещается в сторону той реакции, скорость которой при нарушении равновесия становится больше. Например, если при изменении внешних условий равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции ($v_{\rightarrow} > v_{\leftarrow}$), то равновесие смещается вправо.

В общем случае направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

ОПЫТ 4.1. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ПРИРОДЫ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Подготовьте прибор для собирания газа над водой. В стеклянный кристаллизатор налейте воды; коническую пробирку доверху заполните водой. Закрыв отверстие пробирки пальцем, переверните ее вверх дном и опустите в кристаллизатор с водой. Под водой осторожно откройте пробирку. Укрепите в штативе микроколбу и пипеткой налейте в нее на $\frac{1}{4}$ объема 0,1 М раствор уксусной кислоты. 1-2 маленьких кусочка мела опустите в микроколбу с кислотой. Колбу закройте пробкой с отводной трубкой, конец которой опустите в воду, и подведите под пробирку. Запишите время заполнения пробирки газом.

По окончании опыта вылейте раствор из микроколбы, промойте колбу. Проведите аналогичный опыт, налив в колбу 0,1 М раствор соляной кислоты. Запишите время заполнения пробирки газом в этом случае. Кусочки мела брать примерно одинаковой величины.

Напишите уравнения реакций взаимодействия мела с уксусной и соляной кислотами. Чем объяснить различную скорость выделения углекислого газа в первом и во втором случаях?

ОПЫТ 4.2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В данном опыте изучают обратимую реакцию взаимодействия трихлорида железа с роданидом калия. Роданид железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ придает раствору красную окраску. По изменению интенсивности окраски можно судить об изменении концентрации $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, т.е. о смещении равновесия в ту или иную сторону.

В четыре микропробирки внесите по 5—10 капель разбавленных растворов трихлорида железа FeCl_3 и роданида калия KSCN . Легким встряхиванием пробирок размешайте растворы. Поставьте все пробирки в штатив.

В одну из пробирок микрошпателем добавьте несколько капель раствора трихлорида железа, в другую — несколько капель роданида калия, в третью — несколько кристалликов хлорида калия, четвертую пробирку оставьте для сравнения.

Растворы размешайте энергичным встряхиванием или стеклянной палочкой.

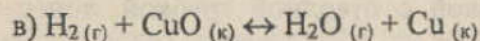
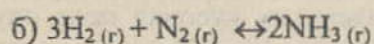
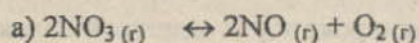
При оформлении отчета отметьте изменение интенсивности окраски в каждом случае; запишите уравнение реакции между FeCl_3 и KSCN и выражение константы равновесия данной реакции.

В каком направлении смещается равновесие и как изменяется концентрация каждого компонента в случае добавления: а) трихлорида железа; б) роданида калия; в) хлорида калия?

Контрольные вопросы и задачи

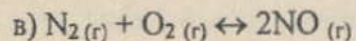
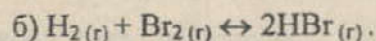
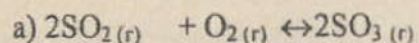
1. Какое состояние обратимой реакции называют химическим равновесием?

2. Напишите уравнение константы равновесия для каждого из следующих обратимых процессов:

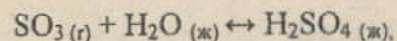


Как сместится равновесие в каждом из указанных случаев при увеличении давления?

3. В каком направлении сместится равновесие при повышении температуры в следующих обратимых реакциях (тепловой эффект реакции рассчитайте по данным приложения):



4. Вычислите константу равновесия реакции



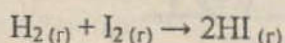
используя данные приложения IV.

Лабораторная работа № 5.

Влияние различных факторов на скорость химических реакций

Цель работы: изучить влияние концентрации, температуры и наличия катализатора на скорость химической реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действующих масс: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Например, для реакции

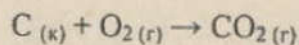


закон действующих масс может быть записан

$$v = k [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

где v — скорость химической реакции; k — константа скорости; $[\text{H}_2]$ и $[\text{I}_2]$ — концентрации реагирующих веществ.

Реакции в гетерогенной системе (например, $\text{C}_{(к)} + \text{O}_{2(r)} \rightarrow \text{CO}_{2(r)}$) осуществляются на поверхности раздела между фазами. Поэтому скорость гетерогенных реакций при постоянной температуре зависит не только от концентрации веществ, но и от площади поверхности раздела. Так, для реакции



закон действующих масс имеет вид

$$v = k [\text{O}_2] \cdot S$$

где k — константа скорости; $[\text{O}_2]$ — концентрация кислорода; S — площадь поверхности раздела между фазами.

Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа:

$$g_{T_2} = g_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где g_{T_2} и g_{T_1} — скорости реакции при T_2 и T_1 ; γ — температурный коэффициент, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10° .

Правило Вант-Гоффа лишь приближенно описывает зависимость скорости от температуры. Функциональную зависимость установил Аррениус:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации реакции; T — абсолютная температура, К.

Аррениус высказал гипотезу, что химическое взаимодействие происходит только между теми молекулами, которые достигли определенного энергетического состояния

барьера (уровня). Считают, что химическое взаимодействие будет происходить только между теми молекулами, энергия которых не ниже энергетического барьера реакции. Говорят, что они находятся в состоянии активного комплекса, т.е. в состоянии, где уже нет исходных веществ, но нет еще и продуктов реакции.



Рис.1. Энергетическая диаграмма экзотермической реакции

Разность $E_2 - E_1 = \Delta H$ — тепловой эффект процесса. Энергия активации E_a — один из параметров, которой характеризует скорость химического взаимодействия. Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ, и при прочих равных условиях, чем больше энергия активации, тем меньше скорость реакции.

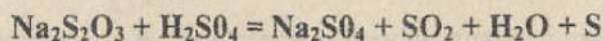
Энергия активации в основном необходима для ослабления химических связей в исходных молекулах и для преодоления отталкивания между электронами, которое возникает при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ и мешает их столкновению.

Одним из методов ускорения химической реакции является катализ, который осуществляется при помощи веществ (катализаторов), увеличивающих скорость реакции, но не расходуемых в результате ее протекания.

Механизм действия катализатора сводится к уменьшению величины энергии активации реакции, т.е. к уменьшению разности между средней энергией активных молекул (активного комплекса) и средней энергией молекул исходных веществ. Скорость химической реакции при этом увеличивается. На смещение химического равновесия катализатор химического влияния не оказывает, т.к. ускоряет и прямую и обратную реакции в равной степени.

ОПЫТ 5.1. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ изучают на примере взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Признаком реакции является помутнение раствора вследствие выделения серы.

Заполните три бюретки: первую — 0,5 н. раствором H_2SO_4 , вторую — 0,05 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, третью — водой. Приведите бюретки в рабочее положение.

В три пробирки из бюреток налейте: в первую — 1 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 3 мл воды; во вторую — 2 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 2 мл воды; в третью — 3 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 1 мл воды.

Заметив время, в первую пробирку прилейте из пробирки 1 мл раствора серной кислоты и быстро перемешайте полученную смесь. Отметьте время начала помутнения раствора.

Проделайте то же самое с двумя оставшимися колбами. Результаты опыта внесите в таблицу:

Номер колбы	Объем, мл			Общий объем, мл	Относительная концентрация	Температура опыта, °C	Время начала помутнения, с	Относительная скорость реакции	
	H_2SO_4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O					$\vartheta_{\text{теор}}$	$\vartheta_{\text{эксп}}$
1									
2									
3									

Рассчитайте $\vartheta_{\text{эксп}}$ для второго и третьего случаев, учитывая, что скорость реакции и время протекания реакции до начала помутнения раствора обратно пропорциональны.

Следовательно,
$$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1}$$

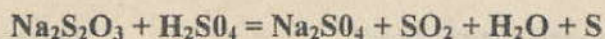
где ϑ_1 — скорость реакции в первом случае ($\vartheta_1 = 1$); ϑ_2 — скорость реакции во втором (третьем) случае; τ_1 — время протекания реакции до начала помутнения раствора в первом случае, с; τ_2 — время протекания реакции до начала помутнения раствора во втором (третьем) случае, с.

На миллиметровой бумаге постройте кривую зависимости $\vartheta_{\text{теор}}$ от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в относительных единицах). Масштаб: 2 см на единицу изменения концентрации и скорости. На этом же графике отметьте точками значения $\vartheta_{\text{эксп}}$, полученные при вычислениях.

Напишите уравнения реакции и сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при данных условиях.

ОПЫТ 5.2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Зависимость скорости реакции от температуры изучают на примере реакции



По правилу Вант-Гоффа

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\Delta T / 10}$$

получаем, что при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличится (при $\gamma = 1,8$) в 1,8 раза, на 20° - в 3,24 раза, на 30° - в 5,832 раза и т.д.

Приведите бюретки с растворами H_2SO_4 , $Na_2S_2O_3$ и водой в рабочее положение. В три пробирки из бюретки прилейте по 1 мл H_2SO_4 .

В три пробирки из бюреток прилейте по 1 мл раствора $Na_2S_2O_3$ и по 3 мл воды.

Одну пару пробирок (с кислотой и Na_2SO_3) поместите в термостат с температурой на 20° выше комнатной. Через 3 – 5 мин, когда растворы нагреются до нужной температуры, смешайте их и определите время помутнения раствора, как в опыте 2.

Другую пару пробирок поместите в термостат с температурой на 40° выше комнатной. Через 3 – 5 мин смешайте растворы и определите время начала помутнения.

Результаты опыта запишите в таблицу (экспериментальные данные для комнатной температуры возьмите из опыта 2).

На миллиметровой бумаге постройте кривую зависимости $v_{теор}$ от температуры. На этом же графике отметьте значения $v_{эксп}$.

Рассчитайте значение температурного коэффициента ($\gamma_{практ}$) исходя из опытных данных. Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от температуры.

ОПЫТ 5.3. ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Энергия активации реакции $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ $E_a = 75,3$ кДж/моль. Поэтому при обычных условиях пузырьков кислорода не видно. Платиновый катализатор уменьшает энергию активации до 54,1 кДж/моль и скорость реакции возрастает в тысячи раз (пузырьки становятся заметными). Фермент каталаза уменьшает энергию активации в четыре раза и скорость реакции возрастает в 10^9 раз (миллиард) – жидкость «закипает».

В две пробирки прилейте по 10 капель перекиси водорода. В одну поместите хорошо зачищенную медную проволочку, а в другую размоченную горошину. Опишите наблюдения.

Контрольные вопросы

1. Что называют скоростью химической реакции? От каких факторов она зависит?
2. Как и почему изменяется скорость химической реакции при изменении температуры?
3. Что называют энергией активации?
4. От каких факторов зависит скорость химической реакции в гетерогенных системах?

Лабораторная работа № 6.

Окислительно-восстановительные процессы

Цель работы — ознакомление с окислительно-восстановительными свойствами металлов, неметаллов и их соединений; освоение методики составления уравнений окислительно-восстановительных процессов; методов расчета и измерения редокс-потенциалов.

Реакции, протекание которых связано со смещением или полным переходом электронов от одних атомов или ионов к другим, называют окислительно-восстановительными. Воображаемый заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов, называется степенью окисления. Степень окисления может быть положительной (электроны смещены от атома или иона) и отрицательной (электроны смещены к атому или иону).

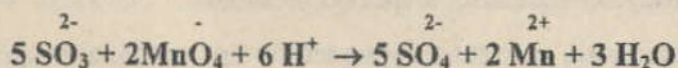
Процесс отдачи электронов, т.е. повышения степени окисления элемента, называют окислением, а вещества, отдающие электроны, восстановителями. К типичным восстановителям относятся простые вещества, атомы которых характеризуются невысокой электроотрицательностью (металлы, водород, углерод), некоторые анионы (Cl^- , S^{2-} , SO_3^{2-} и др.), катионы, у которых степень окисления может возрасть (Fe^{2+} , Sn^{2+} и др.), некоторые соединения углерода (углеводороды, оксид углерода), азота (азотоводороды), бора (бороводороды) и др.

Процесс присоединения электронов, т.е. понижение степени окисления, называют восстановлением, а вещества, принимающие электроны, называют окислителями. К типичным окислителям относятся простые вещества, атомы которых характеризуются высокой электроотрицательностью (элементы VI и VII групп главных подгрупп), катионы с высокой степенью окисления (Pb^{+4} , Cr^{+6} , Co^{+3}), анионы, в которых электроположительный элемент имеет высокую степень окисления (NO_3^{-+5} , $Cr_2O_7^{2-+6}$, MnO_4^{-+7} и др.), высшие оксиды, а также пероксиды.

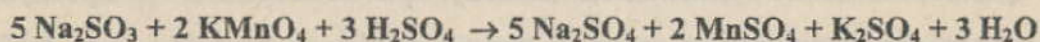
Окислительно-восстановительные реакции — это одновременно протекающие процессы окисления и восстановления. Реакции, в которых окислители и восстановители представляют собой разные вещества, называют межмолекулярными. Если окислителями и восстановителями служат атомы или ионы одной и той же молекулы, то такие реакции называют внутримолекулярными.

Вычисление коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции начинают с установления такого соотношения между числом молекул окислителя и восстановителя,

Суммируем почленно электронно-ионные уравнения полуреакций с учетом найденных коэффициентов и получаем уравнение реакции в ионной форме:



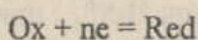
По ионному уравнению окислительно-восстановительного процесса составляем молекулярное уравнение, учитывая, что коэффициенты при окислителе и восстановителе и продуктах их превращения, определяют также число атомов других элементов, следовательно, коэффициенты при других веществах:



Направление окислительно-восстановительных реакций определяется вторым законом термодинамики. Если процесс протекает при изобарно-изотермических условиях, то прямая реакция возможна при условии, что изменение энергии Гиббса: $\Delta G < 0$.

Окислительно-восстановительную способность вещества определяет окислительно-восстановительный потенциал реакции (редокс-потенциал). Окислительная способность веществ тем выше, чем больше положительное значение окислительно-восстановительного потенциала реакции.

В общем виде обратимую электрохимическую реакцию окисления — восстановления можно записать уравнением



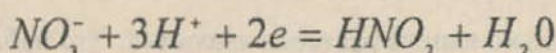
где Ox — окисленная форма веществ; Red — восстановленная форма веществ. Уравнение окислительно-восстановительного потенциала ($E_{\text{Ox/Red}}$) для этой реакции имеет вид

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где, $E_{\text{Ox/Red}}^0$ — стандартный окислительно-восстановительный потенциал;

a_{Ox} , a_{Red} — активности соответственно окисленной и восстановленной форм веществ.

В случае, если в окислительно-восстановительных реакциях участвуют ионы водорода или гидроксида, потенциалы этих реакций зависят от pH, например, для реакции



$$\begin{aligned} E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2} &= E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{NO}_3^-} a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{HNO}_2}} = \\ &= E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{NO}_3^-}}{a_{\text{HNO}_2}} - \frac{3 \cdot 2,3RT}{2F} \text{pH} \end{aligned}$$

ОПЫТ 6.1. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

В три пробирки налейте по 2—3 мл 0,5 М раствора HCl. В одну пробирку внесите магний или цинк, во вторую — железо, в третью — медь.

Запишите наблюдения, составьте уравнения происходящих реакций и объясните результаты опыта.

ОПЫТ 6.2. ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

а) Восстановление перманганата калия сульфитом натрия. В три пробирки налейте по 3 мл раствора перманганата калия. В первую пробирку прилейте 2 мл 1 М раствора H_2SO_4 , во вторую — 2 мл H_2O , в третью — 2 мл 2 М раствора КОН.

В каждую пробирку добавьте по 3 мл раствора сульфита натрия. Запишите наблюдения, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и объясните результаты опыта. Учтите, что фиолетовая окраска характерна для ионов MnO_4^- , слабо-розовая — для ионов Mn^{2+} , зеленая — для ионов MnO_4^{2-} , бурый цвет имеют осадки MnO_2 и $Mn(OH)_2$.

б) Окисление Fe(II) до Fe(III) в кислой и щелочной среде.

1. К свежеприготовленному раствору $FeSO_4$ (полученному растворением взятых в избытке опилок железа в разбавленной H_2SO_4) прилейте раствор NaOH. Что наблюдается? Что происходит после взаимодействия полученного осадка с кислородом воздуха? Составьте уравнение реакции и объясните результаты опыта.

2. К свежеприготовленному раствору $FeSO_4$ добавьте 2 мл 1 М раствора H_2SO_4 и несколько капель бромной воды. В пробирку добавьте 2 капли раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Запишите наблюдения, составьте уравнения окислительно-восстановительной реакции и объясните результаты опыта.

ОПЫТ 6.3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НИТРИТ-ИОНА NO_2^- (ПОЛУМИКРОМЕТОД)

1. К подкисленному раствору иодида калия (под тягой) добавьте несколько капель раствора $NaNO_2$ и несколько капель раствора крахмала. Что наблюдается?

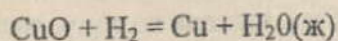
2. К подкисленному раствору $KMnO_4$ добавьте до обесцвечивания раствор $NaNO_2$. Запишите наблюдения.

Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций. Объясните, какова функция $NaNO_2$ в опытах 1 и 2?

Контрольные вопросы и задачи

1. Определите степень окисления серы в соединениях: H_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_4 .
2. Приведите примеры межмолекулярных и внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций.

3. Определите, возможно ли протекание реакции в прямом направлении при 298 К:

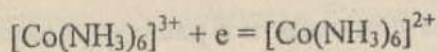


4. От каких факторов зависит окислительно-восстановительный потенциал? Напишите уравнение для расчета окислительно-восстановительного потенциала какой-либо реакции.

5. Приведите пример окислительно-восстановительной реакции, потенциал которой зависит от pH среды, напишите уравнение для расчета окислительно-восстановительного потенциала этой реакции.

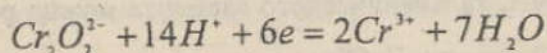
6. Какими способами можно определить направление окислительно-восстановительных реакций?

7. Напишите уравнение для расчета окислительно-восстановительного потенциала реакции



Рассчитайте значения потенциала при 298 К для случаев, когда активности окисленной и восстановленной форм вещества равны (моль/л): 0,01 и 1,0; 0,01 и 0,1; 1,0 и 0,01. Ответ: 0,04; 0,10 и 0,28 В.

8. Напишите уравнение для расчета потенциала реакции



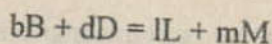
Рассчитайте значения потенциала этой системы при 298 К для случаев, когда активности ионов водорода равны (моль/л): 10^{-2} ; 10^{-6} ; 10^{-10} . Ответ: 1,09; 0,50; -0,06 В.

Работа №7

Электродвижущие силы гальванических элементов. Электролиз

Цель работы — овладение методикой измерения ЭДС; ознакомление с процессами, протекающими на электродах при электролизе водных растворов электролитов, с расчетами количества электричества, выхода по току, расхода энергии.

Если в гальваническом элементе протекает суммарная электродная реакция



то ЭДС (E_3) этого элемента описывается уравнением

$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b a_D^d}{a_L^l a_M^m}$$

где E_3^0 — стандартная ЭДС; a_B , a_D , a_L и a_M — активности реагирующих веществ и продуктов реакции. Например, для реакции $Zn + 2Ag^+ = Zn^{2+} + 2Ag$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag^+}^2 \cdot a_{Zn}}{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Ag}^2}$$

Так как активности твердых цинка и серебра принимаются равными единице, то уравнение упрощается:

$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ag^+}^2}{a_{Zn^{2+}}}$$

Стандартную ЭДС гальванического элемента можно рассчитать либо по известным значениям стандартной энергии Гиббса реакции

$$E_3^0 = -\Delta G^0 / nF$$

либо по разности стандартных равновесных потенциалов электрода

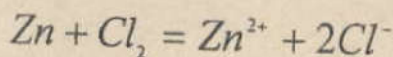
$$E_3^0 = E_{Ag^+ / Ag}^0 - E_{Zn^{2+} / Zn}^0$$

Воспользовавшись вторым способом, получим

$$E_3^0 = 0,80 \text{ В} - (-0,76) \text{ В} = 1,56 \text{ В}.$$

Зная стандартное значение ЭДС (потенциала) и активности ионов, можно рассчитать ЭДС элемента (равновесный потенциал).

Если в токообразующих реакциях участвуют газообразные вещества, то ЭДС элемента зависит от парциальных давлений этих веществ. Например, ЭДС элемента, в котором протекает реакция



определяют по уравнению

$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{Cl_2}}{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2}$$

где P_{Cl_2} - относительное парциальное давление хлора.

Напряжение гальванического элемента меньше ЭДС из-за поляризации электродов и омических потерь:

$$U = E_3 - Ir - \Delta E_3$$

где I — ток; r — омическое сопротивление; ΔE_3 - поляризация элемента, равная сумме поляризаций катода и анода.

С увеличением плотности тока возрастают поляризация и омическое падение напряжения. Таким образом, при увеличении плотности тока напряжение элемента падает. Кривая зависимости напряжения элемента от силы или плотности тока получила название вольтамперной кривой. По мере работы элемента (разряда) уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, поэтому в соответствии с уравнением Нернста ЭДС элемента уменьшается. Кроме того, возрастает поляризация элемента. Поэтому при разряде элемента напряжение его постепенно падает. Кривая изменения напряжения во времени в процессе разряда называется разрядной кривой элемента.

Электролизом называются процессы, происходящие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Электролиз проводится в электролизерах, основными составными частями которых являются два электрода и ионный проводник (электролит) между ними. На отрицательном электроде электролизера (катоде) происходит процесс восстановления, на положительном электроде (аноде) — процесс окисления. На катоде в первую очередь идут процессы, характеризуемые наиболее положительным потенциалом, т.е. в первую очередь реагируют сильные окислители. На аноде в первую очередь идут процессы, характеризуемые наиболее отрицательным потенциалом, т.е. в первую очередь реагируют сильные восстановители. Некоторые аноды при электролизе не растворяются из-за положительного значения их равновесного потенциала или образования на поверхности защитных пленок. Примерами таких анодов могут быть платиновые металлы, графит, титан и тантал. В этом случае происходит электролиз с нерастворимым анодом.

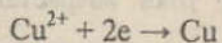
Если потенциалы двух или нескольких электродных реакций равны, то эти реакции протекают на электроде одновременно. При этом прошедшее через электрод электричество

расходуется на все эти реакции. Доля количества электричества, расходуемая на превращение одного из веществ (V_j), называется выходом по току этого вещества:

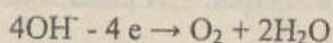
$$V_j (\%) = Q_j \cdot 100 / Q,$$

где Q_j — количество электричества, израсходованного на превращение j вещества;
 Q — общее количество электричества, прошедшего через раствор.

Теоретическое соотношение между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, окисленного или восстановленного на электроде, определяется законом Фарадея, согласно которому при прохождении через электрод одного Фарадея электричества ($1 = 96\,500 \text{ Кл} = 26,8 \text{ А}\cdot\text{ч}$) на нем окисляется или восстанавливается 1 моль эквивалентов вещества. Например, если через электрод проходит $26,8 \text{ А}\cdot\text{ч}$ электричества, то теоретически на электроде должен выделиться 1 моль эквивалентов меди (т.е. $63,54/2 = 31,77 \text{ г}$) по реакции:



или 1 моль эквивалентов кислорода ($32/4 = 8 \text{ г}$) или $1/4$ моль, т.е. $5,6 \text{ л}$, кислорода по реакции:



Напряжение электролизера складывается из разности равновесных потенциалов электродов (ЭДС), поляризации катода и анода ΔE и омического падения в проводниках первого и второго рода $I(r_1 + r_2)$

$$U = E_0 + \Delta E + I(r_1 + r_2)$$

ОПЫТ 7.1. ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ЭЛЕМЕНТА

Гальванические элементы собирают из двух металлических электродов, помещенных в два отдельных стакана, соединенных электролитическим ключом, который представляет собой изогнутую стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором хлорида калия.

Соберите гальванический элемент, для этого подготовьте две электродные системы, состоящие из металлов, погруженных в растворы собственных солей. Конкретные металлы (Zn, Cd, Fe, Cu, Pb, Sn, Ni или др.) для элемента выберите по указанию преподавателя.

Сосуды для растворов предварительно вымойте проточной водой под краном, ополосните раствором соли соответствующего металла и залейте этот раствор на $2/3$ их объема. Металлические стержни или пластинки тщательно зачистите наждачной бумагой, промойте проточной водой под краном и погрузите в сосуды с раствором соли.

Проследите, чтобы места спаев металлической пластины с проводником не касались раствора.

Включите ключом 4 (рис.1) измерительную цепь схемы. Запишите показания милливольтметра.

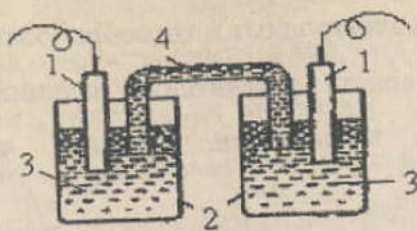


Рис. 1. Электролитическая ячейка с электролитическим ключом (б):
1 - электроды; 2 - сосуды; 3 - растворы электролитов; 4 - электролитический ключ

1. Запишите уравнения электродных и токообразующей реакции.
2. Рассчитайте ЭДС и сравните ее с экспериментальным значением.

Рассчитайте стандартную ЭДС элемента.

3. Используя измеренную величину ЭДС, определите энергию Гиббса токообразующей реакции и стандартную энергию Гиббса. Определите стандартную энергию Гиббса по термодинамическим данным и сравните ее с расчетной.

ОПЫТ 7.2. ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

U-образную трубку заполните на $\frac{3}{4}$ объема раствором состава: $1\text{M ZnSO}_4 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Погрузите два графитовых электрода. Подключите электролизер к источнику постоянного тока. Электролиз проводите при силе тока на электродах 70-100 мА в течение 5—7 мин. В процессе электролиза отметьте процессы, протекающие на электродах. Отключите электролизер. Обратите внимание на цвет анода и катода.

Используя электродные потенциалы, приведите обоснование электродных процессов и запишите их уравнения.

Рассчитайте разность равновесных потенциалов цинкового и кислородного электродов и объясните причину отклонения напряжения от этой разности.

ОПЫТ 7.3. ЭЛЕМЕНТ С ГАЗОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

В качестве объекта изучения в данном опыте используют водородно-цинковый элемент $\text{H}_2, \text{C}|\text{H}^+||\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$.

Цинковый электрод представляет собой цинковую пластину (или стержень), опущенную в раствор сульфата цинка. Водородный электрод состоит из нерастворимого проводника первого рода (графит), погруженного в раствор кислоты и контактирующего с газообразным водородом, который выделяется при работе элемента.

После выполнения опыта 2 определите ЭДС на электродах в U-образной пробирке с помощью милливольтметра через 1-2 минуты после выключения источника тока.

Замените раствор в U-образной пробирке раствором состава: 1M ZnSO_4 и $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Измерьте ЭДС. Затем раствором состава: 1M ZnSO_4 и $0,01\text{M H}_2\text{SO}_4$. Измерьте ЭДС.

1. Запишите уравнения электродных и токообразующей реакций.
2. По уравнению Нернста рассчитайте величины равновесных потенциалов электродов, использованных в элементе. Примите, что активность ионов равна концентрации.
3. Рассчитайте ЭДС и сравните ее с экспериментально измеренной. Объясните причину расхождения между экспериментом и расчетом.
4. Объясните зависимость ЭДС и напряжения от кислотности раствора.
5. Объясните причину расхождения между ЭДС и напряжением элемента при разомкнутой внешней цепи, а также влияние кислотности на разность между ЭДС и напряжением.

Контрольные вопросы и задачи

1. Как устроен гальванический элемент?
2. Какое уравнение выражает связь между термодинамическими функциями реакции и ЭДС гальванических элементов?
3. Как устроен стандартный водородный электрод?
4. Какие факторы влияют на потенциал металлического электрода?
5. Какие факторы влияют на потенциал газовых электродов?
6. Как измерить ЭДС гальванического элемента?
7. От каких факторов зависит напряжение гальванического элемента?
8. Рассчитайте стандартную ЭДС гальванического элемента $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} || \text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ по известным значениям стандартных потенциалов электродов. С учетом полученного значения стандартной ЭДС элемента определите стандартное значение энергии Гиббса, протекающей в элементе реакции. Определите энергию Гиббса из термодинамических данных и сравните обе величины.
9. Рассчитайте равновесный потенциал медного и серебряного электродов при $a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Ag}^{+}} = 0,01$ моль/л и ЭДС элемента, составленного из этих электродов:
 $\text{Ag} | \text{Ag}^{+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$.
10. Что называют электролизом?
11. Какие факторы влияют на напряжение электролизера?
12. Какова последовательность электродных процессов на катоде электролизера?
13. Какова последовательность электронных процессов на аноде электролизера?
14. В воде растворены соли алюминия, цинка и меди с активностью катионов 1 моль/л, $\text{pH} = 3$. Укажите последовательность реакций на катоде.
15. Что такое выход по току и от каких факторов он зависит?

16. Рассмотрите электродные процессы на примерах электролиза водных растворов нитрата натрия и хлорида калия с нерастворимыми анодами.
17. Рассмотрите электродные процессы на примерах электролиза водного раствора сульфата меди: а) с медным; б) с нерастворимым анодом и электролиза водного раствора сульфата цинка а) с цинковым; б) с нерастворимым анодом.
18. Рассчитайте ток в цепи и массу вещества, которое подверглось разложению при электролизе водного раствора сульфата калия с нерастворимым анодом, если на катоде выделилось 0,224 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Время электролиза 1 час.
19. Рассчитайте ток в цепи, массу вещества, которое подверглось разложению при электролизе водного раствора сульфата калия с никелевым анодом, а также выход кислорода по току, если на катоде выделилось 0,448 л водорода, а на аноде — 0,14 л кислорода, измеренных при н.у. Время электролиза 1 ч.
20. При электролизе водного раствора сульфата цинка с нерастворимым электроде выделилось 0,56 л водорода, измеренного при н.у. Время электролиза 1 ч, ток 2,68 А. Определите выход по току водорода и цинка.
21. При электролизе водного раствора сульфата цинка с нерастворимыми электродами на катоде в течение 2 ч выделилось 0,235 г цинка. Ток в цепи 1,34 А. Рассчитайте выход цинка по току.

Работа № 8

Коррозия металлов. Защита металлов от коррозии

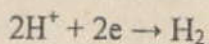
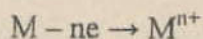
Цель работы — изучение условий возникновения коррозионных микроэлементов, их моделей, а также влияния различных факторов на скорость электрохимической коррозии металлов. В работе изучаются процессы пассивации металлов и активации коррозии, ознакомление с наиболее важными методами защиты металлов от коррозии.

Коррозией называют разрушение металла в результате химического или электрохимического воздействия окружающей среды. Скорость коррозии выражают либо через потерю массы образца в единицу времени на единицу площади поверхности, либо через уменьшение толщины металла в единицу времени.

По характеру разрушения металла различают равномерную и местную коррозию. Равномерная коррозия распределяется по всей поверхности металла, а местная коррозия сосредоточена на отдельных участках.

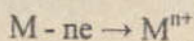
По механизму коррозионного процесса различают химическую или электрохимическую коррозию. Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. В процессе химической коррозии происходит прямое взаимодействие металла с окислителем.

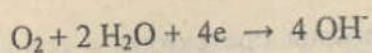
Электрохимическая коррозия возникает в средах, обладающих ионной проводимостью. В этом случае процесс коррозии является анодным растворением металла под влиянием катодного восстановления окислителя. Наиболее распространенными окислителями в коррозионном процессе являются ионы водорода и молекулы кислорода. Коррозия с участием ионов водорода называется коррозией с выделением водорода или коррозией с водородной деполяризацией. В наиболее простом виде электродные процессы могут быть представлены уравнениями



Коррозия с выделением водорода возможна, если потенциал водородного электрода положительнее потенциала металла. Скорость коррозии в этом случае определяется скоростью реакции выделения водорода, зависящей от природы металла и вида поверхности, на которой выделяется водород. Скорость коррозии зависит также от pH и температуры раствора, с которым реагирует металл.

Коррозия с участием кислорода называется коррозией с поглощением кислорода или коррозией с кислородной деполяризацией. В наиболее простом виде электродные процессы могут быть представлены уравнениями





Коррозия с поглощением кислорода возможна, если потенциал кислородного электрода положительнее потенциала металла. Скорость коррозии в этом случае обычно определяется скоростью диффузии кислорода и возрастает при перемешивании раствора и увеличении концентрации растворенного кислорода.

В некоторых случаях скорость коррозии лимитируется анодными реакциями. Обычно это наблюдается у металлов, способных к пассивации, таких, как алюминий, титан, хром, никель, тантал и др. Пассивностью металла называют состояние повышенной коррозионной устойчивости, вызываемое торможением анодного процесса. Пассивация обычно обусловлена образованием на поверхности металла защитных пленок.

Коррозию можно затормозить пассивацией и изменением потенциала металла, уменьшением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла. Выбор способа защиты определяется условиями работы металлов и экономической целесообразностью.

Коррозионные свойства металла можно изменить путем легирования, т.е. введения в состав сплава компонента, который обеспечивает снижение скорости или даже предотвращение коррозии. Обычно в состав сплавов вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла, т.е. образование на его поверхности защитных пленок. К числу таких компонентов относятся хром, никель, титан, вольфрам и др.

К эффективному способу снижения скорости коррозии металла относится нанесение на металл защитных покрытий. В качестве защитных используются металлические, оксидные, силикатные, лакокрасочные и другие покрытия. Механизм их действия основан на изоляции металла от окислителя.

Различают катодные и анодные металлические покрытия. Если потенциал металла покрытия отрицательнее потенциала защищаемого металла, то при коррозии происходит растворение металла покрытия, а основной металл не разрушается. Такие покрытия называют анодными, например цинковое покрытие железа. Если потенциал металла покрытия положительнее потенциала основного металла, то в случае нарушения сплошности покрытия (наличия пор, трещин) может корродировать основной металл. Такие покрытия называют катодными, например медное покрытие железа.

Скорость коррозии можно снизить путем торможения анодных или катодных реакций за счет изменения потенциала этих реакций; такой способ защиты металла называют электрохимическим. К электрохимическим методам защиты относят протекторный, катодный и анодный. При присоединении к защищаемой металлической конструкции протектора, т.е. какого-либо металла, имеющего более отрицательный

потенциал, происходит коррозия протектора, а основной металл сохраняется. Катодный метод защиты заключается в подключении защищаемого изделия к отрицательному полюсу внешнего источника тока. В этом случае на защищаемом изделии выделяется водород. При анодном методе защищаемое изделие подключают к положительному полюсу внешнего источника тока, при этом происходит пассивация защищаемого металла.

Коррозию можно замедлить, воздействуя на коррозионную среду: уменьшая концентрацию окислителя или вводя специальные ингибиторы.

ОПЫТ 8.1. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОНТАКТИРУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА

В опыте изучается коррозия стали в паре с различными металлами. В первой части опыта железо находится в паре с никелем или медью, во второй части опыта — в паре со свинцом или кадмием.

В U-образную трубку залейте на $\frac{3}{4}$ объема 0,1 М раствор H_2SO_4 . Металлические пластины тщательно зачистите наждачной бумагой и промойте проточной водой. В одно колено трубки поместите стальную пластинку, во второе — никелевую (или медную). С помощью милливольтметра определите напряжение элемента. Повторите опыт с кадмиевой или свинцовой пластинкой.

При оформлении результатов опыта запишите уравнения анодного и катодного процессов, а также суммарное уравнение реакции. Приведите схему коррозионного элемента.

Рассчитайте потенциал катодной реакции и объясните влияние природы использованных металлов на скорость коррозии и напряжение коррозионного элемента.

ОПЫТ 8.2. АКТИВИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ХЛОРА

В две пробирки налейте 2 мл раствора сульфата меди и 0,5 мл раствора серной кислоты. В одну из пробирок добавьте 1 мл воды, в другую 1 мл раствора хлорида натрия. Затем в обе пробирки поместите алюминиевую проволоку. Наблюдайте, в какой из пробирок интенсивнее выделяется газ.

Запишите уравнения анодного, катодного и суммарного процессов, приведите схему коррозионного элемента. Объясните механизм влияния ионов хлора на скорость реакции.

ОПЫТ 8.3. ЛЕГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛА

В качестве легирующих добавок к железу применяют никель и хром (никель и хром входят в состав нержавеющей стали).

В две пробирки налейте ($\frac{1}{2}$ объема) воды и добавьте 2—4 мл раствора H_2SO_4 и 2-4 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В одну пробирку поместите зачищенную наждачной бумагой

и промытую проточной водой стальную пластинку, во вторую пробирку — пластинку из нержавеющей стали (незачищенную). Отметьте изменение цвета раствора через 5 мин и количество выделяющихся пузырьков газа в единицу времени.

Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов, предварительно рассчитав их потенциалы (рН раствора 1, активность ионов железа 10^{-3} моль/л). Приведите схему коррозионного процесса. Объясните причину различного поведения пластинок в растворе кислоты.

ОПЫТ 8.4. АНОДНЫЕ И КАТОДНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

В две пробирки налейте (1/2 объема) воды и добавьте по 1—2 мл H_2SO_4 и по 2—4 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В одну пробирку поместите полоску оцинкованного, а в другую — луженого железа. Через 5 мин отметьте изменение цвета раствора в пробирках.

Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов и приведите схемы работы коррозионных элементов. Укажите, какое из изученных покрытий было анодным и какое — катодным.

Вылейте растворы из пробирок; полоски оцинкованного и луженого железа хорошо промойте под краном проточной водой и проделайте опыт с раствором щелочи. Наблюдения запишите и объясните так же, как в случае с кислым раствором.

ОПЫТ 8.5. ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛА

Протекторная защита стали. В две пробирки налейте (1/2 объема) 0,1 М раствора серной кислоты и по 2—4 капли $K_3[Fe(CN)_6]$. В одну пробирку поместите стальную полоску, в другую — такую же полоску стали, но в контакте с цинком.

Запишите ваши наблюдения и объясните их, написав уравнения анодного и катодного процессов. Приведите схемы коррозионных элементов в обоих случаях.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что называют коррозией металлов?
2. Какие виды коррозии вы знаете?
3. В чем отличие электрохимической коррозии от химической?
4. Как можно охарактеризовать скорость электрохимической коррозии?
5. Чем вызвана электрохимическая неоднородность поверхности металла?
6. Каковы причины возникновения коррозионных микрогальванических элементов?
7. Каким образом можно определить возможность протекания коррозии с выделением водорода и с поглощением кислорода?
8. Какие факторы влияют на скорость коррозии с выделением водорода?
9. Как можно замедлить скорость коррозии с поглощением кислорода?

10. Какое явление называют пассивацией металла?
11. Что такое активаторы коррозии?
12. Возможна ли коррозия с выделением водорода в растворе, в котором активность Si^{2+} равна 10^{-3} моль/л и pH среды равен 3?
13. Возможна ли коррозия железа с выделением водорода в растворе, в котором активность ионов Fe^{2+} равна 10^{-4} моль/л, а pH среды равен 2?
14. Возможна ли коррозия меди с поглощением кислорода на воздухе в растворе, в котором активность Si^{2+} равна 10^{-4} моль/л, а среда нейтральна?
15. Возможна ли коррозия золота с поглощением кислорода на воздухе в растворе, в котором активность Au^+ равна 10^{-4} моль/л, а среда нейтральна?
16. Как можно снизить скорость коррозии металлов?
17. Какие защитные покрытия вам известны и какими методами их получают?
18. Что такое анодные и катодные защитные покрытия?
19. На чем основана электрохимическая защита металлов и какие разновидности этой защиты вам известны?
20. В чем заключается сущность катодной защиты металлов?
21. Что такое протекторная защита металлов?
22. Как изменяют коррозионную среду для снижения скорости коррозионного процесса?
23. Какие вещества называют ингибиторами коррозии?

Лабораторная работа № 9

СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ИОНОВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Усвоить основные положения электронного строения атомов и ионов.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В основе современных представлений о строении атомов лежат следующие положения.

1. Атом состоит из ядра и совокупности электронов, формирующих электронную оболочку.

2. Ядро состоит из нуклонов двух видов: протонов p^0 с зарядом $+1$ и массой, равной 1 (масса покоя протона $m_p = 1,6276 \cdot 10^{-27}$ кг), и нейтронов n^0 с нулевым зарядом и массой m_n , равной единице (масса покоя нейтрона $m_n = 1,6750 \cdot 10^{-27}$ кг).

3. Масса атома в основном сосредоточена в его ядре и общее число нуклонов определяет атомную массу элемента.

4. В целом атом представляет собой электрически нейтральную систему, в которой положительный заряд ядра компенсируется совокупным отрицательным зарядом электронов (заряд электрона $e^- = 9,6022 \cdot 10^{-27}$ Кл).

5. Строение электронной оболочки атома основано на квантовомеханических представлениях, которые учитывают двойственный характер каждого электрона, обладающего одновременно свойствами частицы и волны (*корпускулярно-волновой дуализм*).

6. Электронная оболочка состоит из *атомных орбиталей* (АО), представляющих собой геометрические образы пространства вокруг ядра атома, в котором с 90-95%-ной вероятностью можно одновременно определить пространственное положение и плотность заряда электрона.

7. Атомы в *возбужденном состоянии* отличаются по своей электронной структуре от находящихся в *основном состоянии* (невозбужденных) атомов характером распределения электронов в электронных оболочках (с сохранением общего количества электронов).

8. Атомы способны отдавать или принимать электроны, превращаясь, соответственно, в положительно или отрицательно заряженные ионы, которые имеют электронную структуру, отличную от невозбужденных и возбужденных атомов.

В основе квантовомеханической модели атома лежит *волновое уравнение*, предложенное Э.Шрёдингером:

$$-(\hbar^2/8\pi^2 m_e) \nabla^2 \Psi + U\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где Ψ - волновая функция электрона (квадрат ее модуля $|\Psi^2|$ определяет плотность вероятности пространственного положения электрона в атоме); \hbar - постоянная М.Планка ($\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг - масса электрона; $\nabla^2 \Psi$ - в общем виде оператор Лапласа функции Ψ (для трехмерных задач сумма вторых производных волновой функции электрона по координатам: $\nabla^2 \Psi = \partial^2 \Psi / \partial x^2 + \partial^2 \Psi / \partial y^2 + \partial^2 \Psi / \partial z^2$); U и E - соответственно, потенциальная и полная энергия электрона.

Уравнение (1) представляет собой отражение фундаментального принципа сохранения энергии. Его точное решение возможно в одноэлектронном приближении, в частности, для атома водорода, а также ионов элементов, содержащих один электрон, например, He^{+1} , Si^{+13} , U^{+91} . Для многоэлектронных атомов используют методы приближенного решения уравнения. Из решения волнового уравнения в сферических

координатах получают три безразмерных параметра n , l и m_l , которые называются квантовыми числами и определяют АО. Квантовые числа n - *главное*, l - *орбитальное* (или *азимутальное*) и m_l - *магнитное* (или *ориентационное*) характеризуют энергию, геометрию и структуру электронной оболочки атомов.

Главное квантовое число n может принимать целочисленные положительные значения 1, 2, 3, 4, ... и т.д., которые имеют соответствующие обозначения K, L, M, N и т.д. Значения главного квантового числа характеризуют принадлежность атома элемента к соответствующему периоду периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

В одноэлектронном приближении n определяет энергию электрона на n -ом энергетическом уровне:

$$E_n = -RZ^2/n^2, \quad (2)$$

где R - постоянная Ридберга ($R = 109678 \text{ см}^{-1}$); Z - заряд ядра.

Орбитальное квантовое число l определяет разрешенные квантованные значения орбитального момента количества движения электрона и связанные с ними геометрические образы орбиталей. Орбитальный момент количества движения электрона P_l связан с l соотношением

$$P_l = (h/2\pi) \sqrt{l(l+1)} \quad (3)$$

Квантовое число l может принимать целочисленные положительные значения от 0 до $(n-1)$ (всего n значений, соответствующих общему количеству n -подуровней). Это означает, что каждый n -ый уровень состоит из n -подуровней. Для значений l приняты спектроскопические буквенные обозначения:

Численные значения l	0	1	2	3
Буквенные обозначения	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

Геометрия s -орбитали является сферически симметричной, p -орбитали гантелеобразной. Более сложную геометрическую форму имеют d - и особенно f -орбитали. Важной особенностью орбиталей является их симметричность относительно ядра. Очевидно, что наиболее симметричной является s -орбиталь.

Магнитное квантовое число m_l определяет квантованные значения проекции P_H орбитального момента количества движения на направление магнитного поля H (т.е. характеризует пространственную ориентацию орбитали). Проекция P_H связана с m_l уравнением

$$P_H = m_l (h/2\pi) \quad (4)$$

Магнитное квантовое число может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$ (всего $2l+1$ значений) (рис. 1).

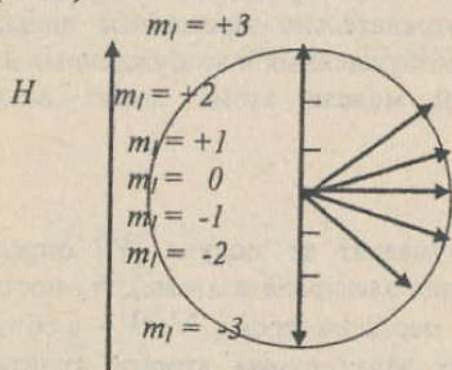


Рис.1. Векторная диаграмма орбитального момента для $l=3$.
 H - направление магнитного поля.

Электронная структура атома или иона представляет собой совокупность уровней (определяемых значениями n), состоящих из подуровней (определяемых значениями l), на которых в свою очередь размещены орбитали (их количество зависит от значений m_l). На

n -ном уровне находится n^2 орбиталей. Графически, как это показано в табл. 1, орбитали принято представлять в виде квантовых ячеек. В ряде случаев используются обозначения \circ или $—$.

Таблица 1

Распределение орбиталей на уровнях и подуровнях

Уровень, n	Подуровни		Орбитали	
	Обозначение	Значение l	Значения m_l	Количество и графическое представление
1	1s	0	0	1: <input type="checkbox"/>
2	2s	0	0	1: <input type="checkbox"/>
	2p	1	+1; 0; -1	3: <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
3	3s	0	0	1: <input type="checkbox"/>
	3p	1	+1; 0; -1	3: <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
	3d	2	+2; +1; 0; -1; -2	5: <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
4	4s	0	0	1: <input type="checkbox"/>
	4p	1	+1; 0; -1	3: <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
	4d	2	+2; +1; 0; -1; -2	5: <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
	4f	3	+3; +2; +1; 0; -1; -2; -3	7: <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

На основе анализа атомных спектров было установлено (Уленбек, Гаудсмит — 1925г.), что электрон имеет собственный момент количества движения P_s — спин. Спин может принимать значения $+1/2(\hbar/2\pi)$ и $-1/2(\hbar/2\pi)$, а спиновое квантовое число m_s , которое является четвертым квантовым числом, соответственно, только два значения $+1/2$ и $-1/2$. Спин принято обозначать графически стрелками \uparrow и \downarrow .

Таким образом, единицами измерения P_l , P_H и P_s является $\hbar/2\pi$ (постоянная, равная $1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с и имеющая собственное обозначение \hbar), которая подчеркивает квантовый характер изменения этих величин.

Многочастициный атом. Распределение электронов на уровнях и подуровнях многоэлектронного атома характеризуется следующими правилами и закономерностями.

1. В соответствии с принципом минимума энергии электроны заселяют орбитали, начиная с минимальных уровней энергии и далее по мере их возрастания.

2. Согласно принципу запрета Паули в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор четырех квантовых чисел: n , l , m_l и m_s , или на одной орбитали могут разместиться только два электрона с антипараллельными спинами. Из него вытекает следствие: максимально возможное количество электронов на уровне n равно $2n^2$.

3. В соответствии с правилом Гунда (принципом максимальной мультиплетности) суммарный спин электронов одного подуровня невозбужденного атома должен быть максимальным.

4. Последовательность заполнения электронами АО подчиняется правилу В.Клечковского: заполнение осуществляется в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$), а при одинаковых ее значениях первыми заполняются орбитали с меньшими значениями n .

Электронные формулы атомов и периодическая система элементов Д.И.Менделеева. Электронное строение атомов связано с их положением в периодической системе элементов, которая состоит из семи периодов и восьми групп, делящихся на главные и побочные. В настоящее время известны 109 элементов, которые по характеру электронных конфигураций образуют 4 типа (табл.2). Тип элемента определяется последним электроном (формирующим), который заселяет соответствующий подуровень.

Таблица 2

Тип	Электронная конфигурация	Период (значение n)	Количество элементов	Характеристика элементов
s	ns^{1-2}	1-7	14	Неметаллы металлы
p	$ns^2 np^{1-6}$	2-6	30	Металлы, неметаллы
d	$(n-1)d^{1-10} ns^{0-2}$	4-6	37	Металлы
	$6d^{2-7} 7s^2$	7		
f	$(n-2)f^{1-14} (n-1)s^2 p^6 d^{0-2} ns^2$ (лантаноиды)*	6	14	Металлы
	$(n-2)f^{1-14} (n-1)s^2 p^6 d^{0-2} ns^2$ (актиноиды)**	7	14	

* $_{57}\text{La} (5d^1 6s^2)$ – d-элемент.
 ** $_{89}\text{Ac} (6d^1 7s^2)$ – d-элемент.

Последовательность заполнения орбиталей электронами характеризуется следующим рядом: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d^{2-10} < 6p < 7s < 6d^{1-2} \approx 5f < 6d^{3-5}$.

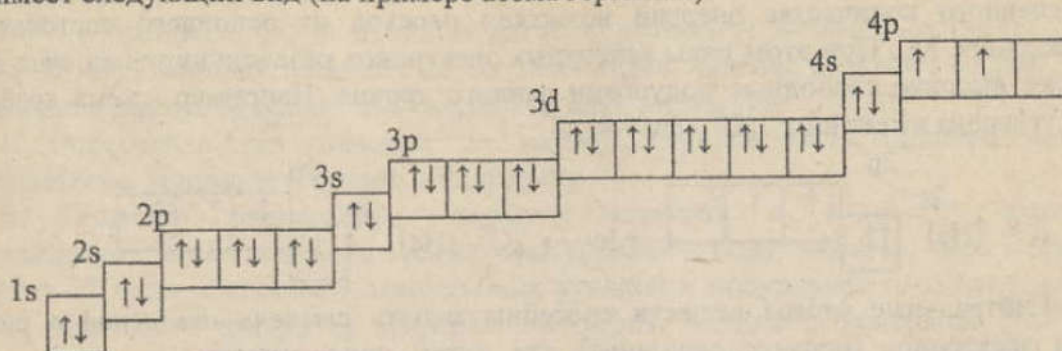
Приведенная последовательность показывает отступление от правила В.Клечковского в связи с энергетической выгодностью размещения одного электрона на 5d-подуровне и двух электронов на 6d-подуровне перед заполнением, соответственно, 4f- и 5f-подуровней (сравнить у лантана $_{57}\text{La} 5d^1 6s^2$ и церия $_{58}\text{Ce} 4f^2 6s^2$; у тория $_{90}\text{Th} 6d^2 7s^2$ и протактиния $_{91}\text{Pa} 5f^2 6d^1 7s^2$). Кроме того из-за близости значений энергии 4s- и 3d-; 5s- и 4d-; 4f- и 5d-; 5f- и 6d-электронов имеют место междуровневые переходы электронов у d- и f-элементов на подуровни более низких уровней, по схемам: $ns \rightarrow (n-1)d$ и $(n-1)d \rightarrow (n-2)f$, соответственно. Такие переходы, называемые эффектом проскока или провала электрона, обусловлены стабильностью электронных конфигураций, соответствующих наполовину или полностью заполненным d- и f-подуровням, и установлены, например, у Cr, Cu, Mo, Tb, Cf.

Заселение электронами АО принято представлять в виде развернутых электронных формул, характеризующих электронные конфигурации и отражающих электронное строение атома. Например, для:

- $_{32}\text{Ge}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$;
- $_{64}\text{Gd}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1 4f^7$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$.

В этих формулах приводятся значения главного квантового числа (1, 2, 3 и т.д.), типы заселенных электронами орбиталей (s, p, d и f) и количество электронов на соответствующих подуровнях (надстрочный индекс).

Графическое представление электронной конфигурации с помощью квантовых ячеек имеет следующий вид (на примере атома германия):



Удобна также краткая форма записи электронной конфигурации, использующая метод электронного "остова". В этом случае сначала записывается остов (обозначение в квадратных скобках последнего элемента предыдущего периода – благородного газа, которое служит выражением его электронной конфигурации – *внутренние электроны*) и далее конфигурации *внешних (предвнешнего уровня и валентных)* электронов. В частности, для ${}_{32}\text{Ge}$ форма записи имеет вид $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^2$, в которой обозначение $[\text{Ar}]$ соответствует конфигурации замкнутой остовной оболочки аргона, а $4s^23d^{10}4p^2$ – конфигурация внешних электронов, из которых 10 электронов заполняют предвнешний 3d-подуровень, а электроны $4s^24p^2$ являются валентными.

Положение элементов в периодической системе и их электронное строение характеризуется следующими особенностями.

1. В первом периоде располагаются два 1s-элемента: водород и гелий, имеющие, соответственно, один и два s-электрона.

2. Вторым и третьим периодами содержат, соответственно, по два 2s- и 3s-элемента и по шесть 2p- и 3p-элементов.

3. У элементов четвертого периода после заполнения 4s-подуровня (два s-элемента) заполняется 3d-подуровень от Sc до Zn (десять d-элементов) и далее 4p-подуровень (шесть 4p-элементов от Ca до Kr).

4. Аналогичный характер заполнения и у элементов пятого периода, в котором заселение электронами подуровней следует последовательности: два 5s-элемента (Rb, Sr) → десять 4d-элементов (Y-Cd) → шесть 5p-элементов (In-Xe).

5. В шестом периоде после двух 6s-элементов (Cs и Ba) располагаются лантаноиды (15 элементов в ряду La-Lu, из которых La – 5d-элемент, а элементы ряда Ce – Lu являются 4f-элементами). Далее следуют 5d-элементы в ряду Hf-Hg и 5p-элементы от Tl до At.

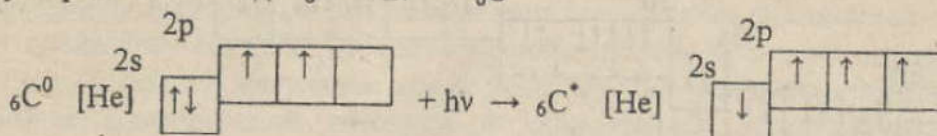
6. Седьмой период начинается 7s-элементами (Fr, Ra), за ними следуют 15 актиноидов, из которых первый Ac является 6d-элементом, а остальные в ряду Th-Lr – 5f-элементами. После них располагаются шесть 6d-элементов, четыре последних из которых не имеют однозначных названий. Последний период является незавершенным, по аналогии с шестым периодом в нем должно находиться еще три 6d-элемента и шесть 6p-элементов.

7. s- и p-элементы располагаются в главных подгруппах: s-элементы в IA (щелочные металлы) и IIA (щелочноземельные металлы) подгруппах (за исключением He, находящегося в VIIIA подгруппе); p-элементы в: IIIA (подгруппе бора), IVA (подгруппе углерода), VA (подгруппе азота), VIA (подгруппе кислорода – халькогены), VIIA (подгруппе фтора – галогены) и VIIIA (подгруппе гелия – благородные газы).

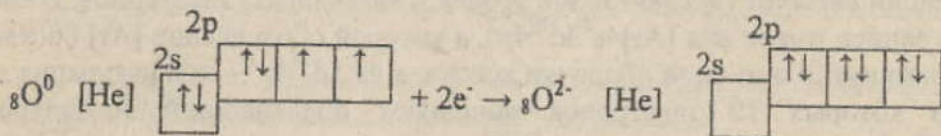
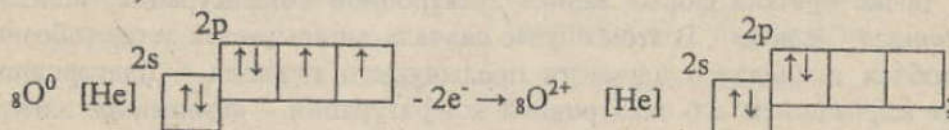
8. В побочных подгруппах (IIIB – VIIIB) располагаются d- и f-элементы (в IIIB побочной подгруппе расположены лантаноиды и актиноиды).

9. d-элементы с суммарным количеством внешних s- и p-электронов, равным восьми, находятся в VIIIB подгруппе четвертого, пятого и шестого периодов и образуют триады, соответственно, (Fe, Co, Ni), (Ru, Rh, Pd) и (Os, Ir, Pt).

Электронное строение и свойства атомов. При передаче нейтральному атому М определенного количества энергии возможен переход из основного состояния M^0 в возбужденное M^* . При этом пары валентных электронов разъединяются за счет перехода на более высокие свободные подуровни данного уровня. Например, схема возбуждения атома углерода имеет вид: ${}_6C^0 + h\nu \rightarrow {}_6C^*$



Нейтральные атомы веществ способны менять *степень окисления* в результате отдачи электронов (*процесс окисления*) или путем присоединения электронов (*процесс восстановления*):



Энергия, необходимая для отрыва электрона от невозбужденного атома, называется *энергией (потенциалом) ионизации* I , измеряемой в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в электронвольтах (эВ). Отрыв от атома М первого электрона с образованием однозарядного иона M^+ характеризуется первым потенциалом ионизации I_1 . Удаления каждого последующего электрона из иона требует затраты все большего количества энергии. Например, для кремния имеющего четыре валентных электрона, ${}_{14}Si \text{ [Ar]}3s^23p^2$, $I_1=780$ кДж/моль, $I_2=1575$ кДж/моль, $I_3=3220$ кДж/моль, $I_4=4350$ кДж/моль, $I_5=16100$ кДж/моль. Вплоть до I_4 возрастание энергии сравнительно равномерное, а для удаления пятого электрона требуется значительно большее значение энергии из-за того, что оставшиеся электроны связаны с ядром атома (иона) значительно прочнее, чем валентные.

Энергия ионизации атомов элементов в периодах возрастает с увеличением их атомного номера (наименьшая у щелочных металлов и наибольшая у благородных газов). Для элементов одной подгруппы энергия ионизации уменьшается с увеличением атомного номера.

Энергия, выделяющаяся в результате присоединения электрона к нейтральному атому, называется *средством к электрону*. Средство к электрону тесно связано с энергией ионизации. Для однозарядного положительного иона средство к электрону равно по величине, но противоположно по знаку энергии ионизации соответствующего нейтрального атома.

В зависимости от того, способны ли атомы элементов образовывать положительные и отрицательные ионы, принято различать *электроположительные и электроотрицательные элементы*. Атомы электроположительных элементов имеют низкое средство к электрону и в силу этого обладают способностью терять собственные электроны. Атомы электроотрицательных элементов характеризуются высоким средством к электрону и способны принимать дополнительные электроны. Самым электроотрицательным элементом является фтор, а самым электроположительным – цезий.

Порядок выполнения работы

Работа выполняется на двойном листе с указанием фамилии студента, номера группы и номера варианта задания с двумя элементами. Задание включает восемь пунктов и выполняется последовательно для каждого из двух элементов.

1. Определить тип элемента по таблице периодической системы элементов Д.И. Менделеева, указать его период и подгруппу.

2. Привести электронную формулу элемента в виде: а) развернутой последовательности заполняемых электронами уровней и подуровней по мере возрастания их энергии; б) ряда следования заполняемых уровней и подуровней по мере увеличения главного квантового числа; в) сокращенной формы записи с указанием "остовного" элемента.

В электронных формулах подчеркнуть подуровни, заполняемые электронами с повышением порядкового номера, начиная с первого элемента данного периода (т.е. внешними "надостовными" электронами), и выделить круглыми скобками подуровень, строение которого подтверждает принадлежность атома элемента к данному типу. Изобразить графически распределение электронов в квантовых ячейках для подчеркнутого подуровня.

3. Привести значения квантовых чисел для электронов подчеркнутого подуровня в следующей таблице:

Квантовое число	Электроны				
	e_1	e_2	e_3	$e_{...}$	e_n
Главное, n					
Орбитальное, l					
Магнитное, m_l					
Спиновое, m_s					

4. Показать графически с помощью квантовых ячеек изменение электронного строения атома при его возбуждении, учитывая, что в химических процессах возбуждение возможно только в пределах данного уровня.

5. С помощью метода квантовых ячеек привести схему процесса ионизации атомов элементов и показать образование соответствующих положительных ионов. Записать электронную структуру внешних и предвнешних уровней ионов. Указать наиболее характерные степени окисления данных элементов и привести примеры соответствующих им химических соединений.

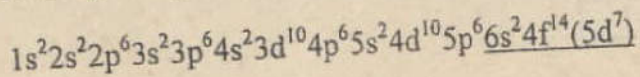
6. Представить схему процесса присоединения электронов к атомам элементов с образованием отрицательно заряженных ионов (если это возможно). Привести электронную структуру внешних и предвнешних уровней ионов и указать наиболее характерные степени окисления данных элементов. Привести примеры химических соединений, в которых элементы проявляют отрицательные степени окисления.

Пример выполнения задания (варианта Z)

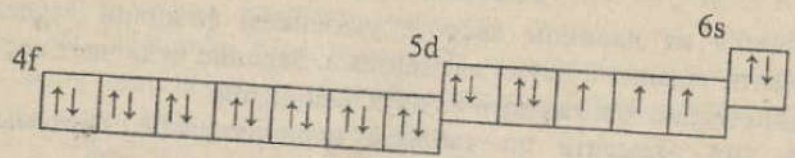
Элементы $_{77}\text{Ir}$; $_{15}\text{P}$.

$Z_1 - 1.$ $_{77}\text{Ir}$, иридий – элемент d -типа, 6-го периода, VIIIВ подгруппы.

$Z_1 - 2a.$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1 4f^{14} 5d^6$, группируем



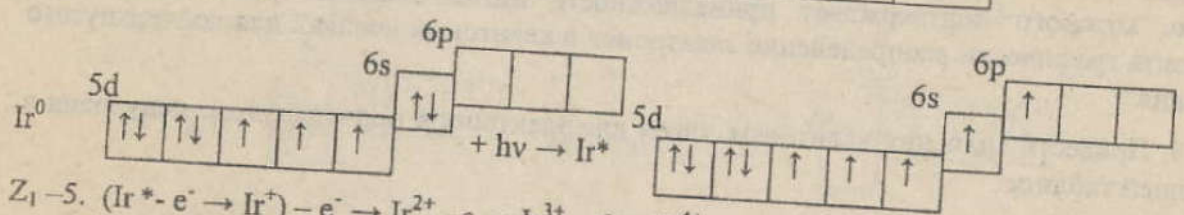
Z₁ - 26. 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²3d¹⁰4p⁶4d¹⁰4f¹⁴5s²5p⁶(5d⁷)6s²
 Z₁ - 2в. [Xe] 6s²4f¹⁴(5d⁷)



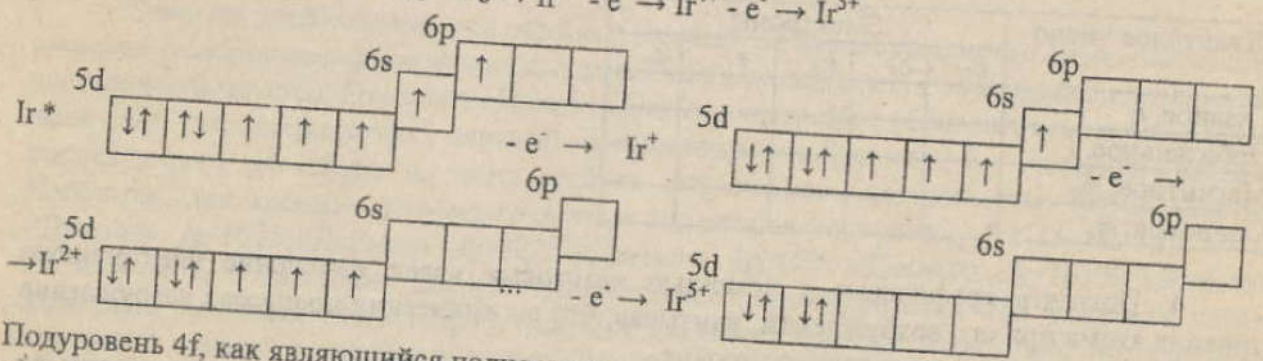
Z₁ - 3. 5d⁷

Квантовое число	Электроны						
	5	5	5	5	5	5	5
Главное, n	5	5	5	5	5	5	5
Орбитальное, l	2	2	2	2	2	2	2
Магнитное, m _l	+2	+1	0	-1	-2	+2	+1
Спиновое, m _s	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2	-1/2	-1/2

Z₁ - 4. Ir⁰ + hv → Ir*



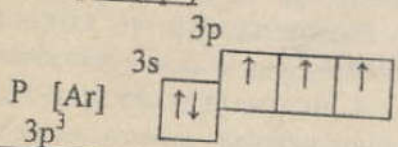
Z₁ - 5. (Ir* - e⁻ → Ir⁺) - e⁻ → Ir²⁺ - e⁻ → Ir³⁺ - e⁻ → Ir⁴⁺ - e⁻ → Ir⁵⁺



Подуровень 4f, как являющийся полностью заполненным предвнешним и не влияющим на процесс ионизации, не приводится.
 Характерные степени окисления: 1+, 2+, 3+, 4+ и 5+. Примеры химических соединений: IrCl, IrO, IrCl₃, IrJ₄, Ir₂O₅.

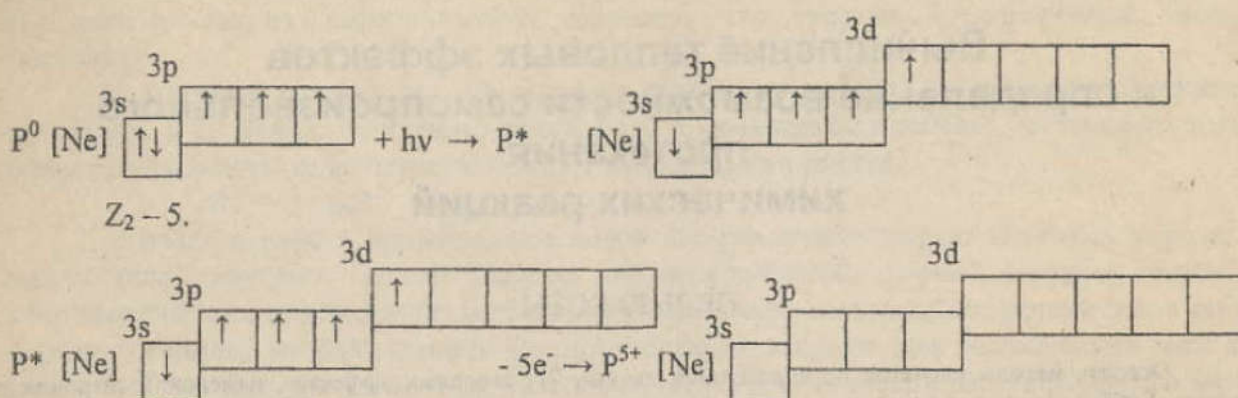
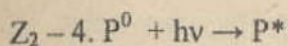
Z₁ - 6. Для Ir присоединение электронов не характерно.

Z₂ - 1. ¹⁵P, фосфор - элемент d-типа, 3-го периода, VA подгруппы.
 Z₂ - 2а. 1s²2s²2p⁶3s²(3p³)
 Z₂ - 2б. 1s²2s²2p⁶3s²(3p³)
 Z₂ - 2в. [Ar] 3s²(3p³)



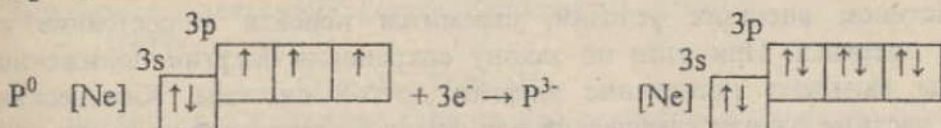
Z₂ - 3. 3p³

Квантовое число	Электроны		
	3	3	3
Главное, n	3	3	3
Орбитальное, l	1	1	1
Магнитное, m _l	+1	0	-1



Степени окисления фосфора в соединениях: +1 (H_3PO_2 – фосфорноватистая кислота); +3 – (H_3PO_3 – фосфористая кислота); +4 – (H_2PO_3 – фосфорноватая кислота); +5 – (H_3PO_4 – фосфорная кислота). Наиболее характерные степени окисления +3 (PH_3 – фосфин) и +5 (PCl_5 – пентахлорид фосфора).

$Z_2 - 6.$



Наиболее характерная степень окисления – (-3), AlP – фосфид алюминия.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Рассчитайте количество нейтронов в ядре атома: Ca; Zr; Sn; Pb; Si; W.
2. Определите общее количество электронов в атоме, имеющих следующие квантовые числа: а) $n = 3, l = 1$; б) $n = 3, l = 2, m_l = 2$; в) $n = 3, m_s = +\frac{1}{2}$.
3. Определите максимальное количество электронов, которые могут находиться на следующих подуровнях атома: а) 3d; б) 5p; в) 4f; г) 2s.
4. Назовите возможные значения всех квантовых чисел для каждого из четырех электронов в атоме бериллия.
5. Определите элемент, последний электрон которого занял уровень: а) $3s^1$; б) $3p^3$; в) $3d^2$; г) 4f; д) $5d^2$; е) $7p^3$; ж) $6d^3$.
6. Составьте развернутую электронную формулу в порядке возрастания главного квантового числа атомов: а) Fe; б) Zn; в) Ba.
8. Используя сокращенное обозначение внутреннего остова, приведите электронные конфигурации атомов: а) Na; б) Ge; в) Se; г) Mn.
9. Чем объясняются проскоки электронов с одного уровня на другой?
10. Составьте электронную формулу и графическую схему заполнения электронной оболочки атомов: а) P; б) Cr; в) K; г) Sn.
11. Приведите графическую схему структуры следующих атомов и ионов: а) атома серы и ионов S^{2-} и S^{4+} ; б) атома цинка и иона Zn^{2+} .
12. Укажите, для какого элемента характерна конфигурация $4d^3 5s^2$.

Работа № 10

Вычисление тепловых эффектов и определение возможности самопроизвольного протекания химических реакций

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Освоить методы расчетов по справочным данным [1] тепловых эффектов, изменений энтропии и энергии Гиббса (самопроизвольности процессов) при протекании в системе химических реакций в стандартных условиях.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

При протекании химических реакций одни вещества превращаются в другие, и этот процесс сопровождается выделением или поглощением энергии.

Любая система, которая содержит взаимодействующие между собой вещества или находится под воздействием внешних условий, стремится перейти в состояние с наименьшей свободной энергией. При этом по закону сохранения энергии понижение энергии одной системы вызывает повышение энергии другой системы. Химическая термодинамика изучает частные случаи химических или физико-химических превращений вещества. Химическое превращение характеризуется изменением химического состава вещества, а физико-химическое превращение изменением его состояния, в частности, фазовый переход сопровождается изменением агрегатного состояния вещества.

Термодинамика изучает термодинамическую систему, которая отделена от других систем или внешней среды реальной или воображаемой границей и включает в себя взаимодействующие между собой вещества или частицы. Различают открытые, закрытые и изолированные системы. Открытые системы обмениваются с окружающей средой веществом и энергией, а закрытые только энергией. Изолированная система она не обменивается с окружающей средой теплотой и работой, т.е. ее энергия и объем остаются постоянными.

Состояние системы характеризуют термодинамические параметры. Изменение термодинамических параметров приводит к изменению состояния системы, которое называется термодинамическим процессом. Параметры, которые не зависят от пути процесса, а определяются только начальным и конечным состояниями системы, называются функциями состояния.

Химическая термодинамика определяет энергетические изменения при переходе системы из одного состояния в другое, возможность самопроизвольного протекания процесса в указанном направлении при заданных условиях, устанавливает значения температуры, давления, концентрации веществ в системе, при которых достигается максимальный выход продукта и устанавливает предел, до которого может протекать процесс. В термодинамике различают изотермические, изобарические, изохорические и адиабатические процессы.

Часто химические процессы протекают в изобарно-изотермических условиях при атмосферном давлении ($p = \text{const}$) и при комнатной температуре ($T = \text{const}$). Такие условия соблюдаются в открытых сосудах без нагрева или при более высокой, но постоянной температуре. Изохорно-изотермические условия протекания реакций ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$) выполняются в автоклавах.

В любом процессе выполняется закон сохранения энергии, который является первым законом термодинамики:

$$Q = \Delta U + A.$$

(1)

Из него следует, что подведенная к системе теплота Q расходуется на увеличение внутренней энергии ΔU системы и на совершение системой работы A над внешней средой. Из первого закона термодинамики вытекает, что энергия изолированной системы постоянна.

В отличие от внутренней энергии теплота и работа не являются функциями состояния, т. е. зависят от пути процесса. Если в химическом процессе учитывается только работа расширения, то из первого закона термодинамики следует

$$\Delta U = Q - p\Delta V. \quad (2)$$

Теплота и работа представляют собой две различные формы перехода энергии от одного тела к другому. Теплота является «неупорядоченной» формой передачи энергии за счет хаотического перемещения и столкновения молекул взаимодействующих тел, а работа «организованной, упорядоченной» формой перехода энергии при перемещении масс под действием сил. Джоуль установил, что механическая работа и теплота эквивалентны между собой: $A/Q = J$, где J – постоянная, называемая механическим эквивалентом теплоты и равная 4,184 Дж/кал.

Для изобарных реакций из (1) получаем

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (3)$$

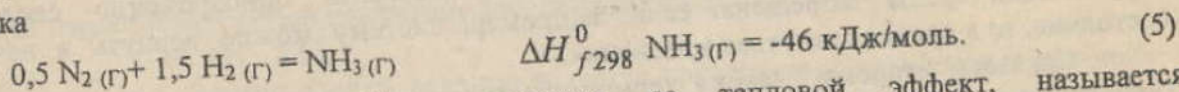
Термодинамическая функция $H = U + pV$, которая является функцией состояния, называется энтальпией (энергосодержанием) системы.

Из (3) следует

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (4)$$

т.е. подведенная к системе теплота при постоянном давлении расходуется на приращение энтальпии системы. В экзотермических реакциях теплота из системы выделяется в окружающую среду и энтальпия системы понижается ($Q_p > 0$; $\Delta H < 0$). В эндотермических реакциях теплота переходит из окружающей среды в систему повышает ее энтальпию ($Q_p < 0$; $\Delta H > 0$).

Тепловые эффекты химических реакций изучает раздел химии – термохимия. Они рассчитываются по теплотам (тепловым эффектам) образования веществ. Если агрегатные состояния простых веществ устойчивы при стандартных условиях, т.е. при давлении 101,3 кПа и температуре 298 К, то их стандартные энтальпии образования принимаются равными нулю. В стандартном состоянии находятся, например, газообразный молекулярный водород, жидкая вода, углерод в аллотропной модификации графита, металлическая ртуть и т.д. Энтальпия образования сложного химического соединения, определенная при стандартных условиях, обозначается ΔH_f^0 и относится к одному моллю вещества и единицами ее измерения являются ккал/моль или кДж/моль. Например, для реакции синтеза аммиака



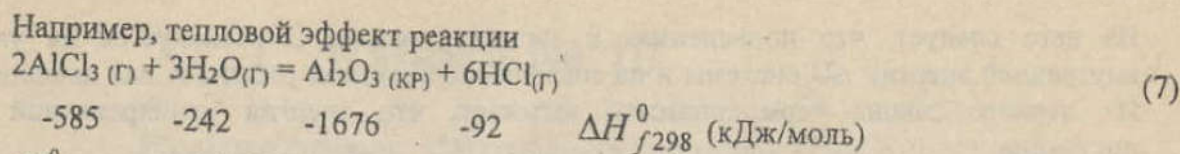
Уравнение реакции (5), содержащее ее тепловой эффект, называется термохимическим.

Тепловым эффектом реакции называется изменение теплоты изобарного процесса (энтальпии) при превращении определенного количества молей реагентов в определенное число молей продуктов. В основе термохимии лежит закон Г.И. Гесса: *тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ (реагентов) и продуктов реакции.*

Из закона Гесса следует

$$\Delta H^0_{\text{РЕАКЦИИ}} = \sum \nu_{\text{ПР}} \Delta H_f^{\text{ПР}} - \sum \nu_{\text{ИСХ}} \Delta H_f^{\text{ИСХ}}, \quad (6) \text{ где}$$

$\sum \nu_{\text{ПР}} \Delta H_f^{\text{ПР}}$ и $\sum \nu_{\text{ИСХ}} \Delta H_f^{\text{ИСХ}}$ соответственно суммы теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, $\nu_{\text{ПР}}$ и $\nu_{\text{ИСХ}}$ стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов реакции и исходных веществ.



равен: $\Delta H_{\text{РЕАКЦИИ}}^0 = (-1676 \cdot 1 - 92 \cdot 6) \text{ кДж} - (-585 \cdot 2 - 242 \cdot 3) \text{ кДж} = -332 \text{ кДж}$.

При проведении термохимических и термодинамических расчетов используются теплоемкости веществ. Теплоемкостью называется количество теплоты, которое необходимо для нагрева единицы массы вещества на 1 К.

Используя теплоемкость при постоянном давлении C_p , которая является частной производной теплоты Q_p (и соответственно изменения энтальпии) по температуре

$$C_p = (\partial Q / \partial T)_p = [\partial (\Delta H) / \partial T]_p, \quad (8)$$

можно рассчитывать тепловые эффекты при отличающихся от стандартной температурах по уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT. \quad (9)$$

Для экспериментальных значений теплоемкости при различных температурах используются следующие интерполяционные соотношения

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (10)$$

или

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} + dT^3, \quad (11)$$

где a, b, c и d - коэффициенты, приводящиеся в справочниках термодинамических величин.

Второй закон термодинамики и энтропия. Характер изменения энергии химической реакции определяется условиями ее протекания, но для того, чтобы установить, достаточны ли они для возможности протекания реакции, необходимо использовать второй закон термодинамики. Условия и способ проведения процесса определяют его обратимость или необратимость. Обратимыми процессами называются такие, после протекания которых система и окружающая среда возвращаются в исходное состояние. При совершении необратимых процессов возможность такого возврата одновременно системы и окружающей среды запрещена: если, например, систему можно вернуть в начальное состояние, то в среде останутся изменения.

Согласно второму закону термодинамики теплота переходит в работу частично (неполно) и при наличии разности температур (от более нагретого тела к менее нагретому). Клаузиусом была введена новая термодинамическая функция S , названная им *энтропией*. Изменение энтропии связано с теплотой, которая выражается в необратимом и обратимом процессах, соотношениями

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \text{ или } TdS \geq \delta Q, \quad (12)$$

где знак неравенства используется для необратимых, а знак равенства - для обратимых процессов.

Из соотношений (12) следует, что количество возникшей в системе энтропии является мерой необратимости процесса.

Больцман на основе положений статистической термодинамики установил связь между энтропией и термодинамической вероятностью W системы

(13)

$$S = k \ln W,$$

где k – постоянная Больцмана ($k = R N_A$; R – универсальная газовая постоянная; N_A – число Авогадро). Термодинамическая вероятность представляет собой число микросостояний (число способов построения системы), при которых реализуется данное макросостояние. Термодинамическая вероятность W мерой данного макросостояния, а энтропия S мерой неупорядоченности состояния системы (мерой беспорядка). Увеличение энтропии происходит при повышении температуры, увеличении объема, концентрации реагирующих веществ. Энтропия жидких веществ по величине больше, чем твердых, а газообразных – больше, чем жидких и твердых. Энтропия выражается в единицах Дж/(моль К) или кал/(моль К).

Изменение энтропии при протекании химических реакций определяется разностью между суммой энтропий всех продуктов реакции и суммой энтропий всех исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta S_{298}^0, \text{ РЕАКЦИИ} = \sum \Delta S_{298}^0, \text{ ПР} - \sum \Delta S_{298}^0, \text{ ИСХ.} \quad (14)$$

Температурная зависимость энтропии, имеет вид

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T}. \quad (15)$$

Направление и предел протекания процессов в изолированных системах. В соответствии с первым законом термодинамики для изолированных систем имеют место условия: $Q = 0$; $A = p\Delta V = 0$ и, следовательно, $V = 0$. Отсюда следует, что $\Delta U = 0$, т. е. $U = \text{const}$. Для протекания в изолированных системах самопроизвольных процессов необходимо, чтобы они сопровождалась ростом энтропии системы: $\Delta S > 0$. При этом пределом течения процесса является достижение максимального для данных условий значения энтропии и тем самым равенства $\Delta S = 0$.

Энергия Гиббса химической реакции. Если химический процесс протекает самопроизвольно, то совершаемая им работа приводит к понижению энергии системы, которая определяется энергией Гиббса. Выделив из общей работы ее полезную часть $A_{\text{пол}}$ («полезную работу»), из первого закона термодинамики можно получить

$$\delta Q = dU + p dV + A_{\text{пол}}.$$

Учитывая, что $dU + p dV = \Delta H$, и для самопроизвольных процессов $\Delta Q/T = \Delta S$ или $\Delta Q = T \Delta S$, выражение для полезной работы получает вид

$$-A_{\text{пол}} = \Delta H - T \Delta S,$$

которое представляет собой изменение энергии Гиббса ΔG

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (17a)$$

Величина энергии Гиббса реакции является критерием направления и предела ее протекания при заданных значениях давления и температуры. Реакция может протекать самопроизвольно в данном направлении в данных условиях при $\Delta G_{p,T} < 0$, если $\Delta G_{p,T} > 0$, то реакция не может протекать, а при $\Delta G_{p,T} = 0$ наступает предел протекания реакции (достигается химическое равновесие).

Стандартная энергия Гиббса ΔG_{298}^0 химической реакции вычисляется по разности сумм стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и исходных веществ

$$\Delta G_{298}^0, \text{ РЕАКЦИИ} = \sum \Delta G_{298}^0, \text{ ПРОДУКТОВ} - \sum \Delta G_{298}^0, \text{ РЕАГЕНТОВ}. \quad (18)$$

Если известны изменение энтальпии и энтропия реакции, то энергию Гиббса можно вычислить по разности энтальпийного и энтропийного факторов

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0. \quad (19)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (20)$$

I. Полный расчет (ΔC_p реакции зависит от температуры). При одностороннем характере зависимостей $C_p = f(T)$ всех реагентов и продуктов реакции (например, по уравнению (10) трехчленного вида) вычисления дают:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \frac{\Delta c}{T^2}, \quad (21)$$

$$\int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0 = \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - 298^2) - \Delta c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{\Delta c}{T} - \Delta A, \quad (22)$$

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_T^0 - \Delta S_{298}^0 = \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) - \frac{1}{2} \Delta c \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) = \Delta a \ln T + \Delta b T - \frac{\Delta c}{2T^2} - \Delta B, \quad (23)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{\Delta c}{2T} + T \Delta(B + a) - \Delta A \quad (24)$$

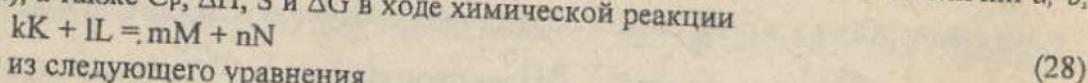
В уравнениях (29) – (31)

$$\Delta A = \Delta a \cdot 298 + \frac{1}{2} \Delta b \cdot 298^2 + \frac{\Delta c}{298} \quad (25)$$

$$\Delta B = \Delta a \ln 298 + \Delta b \cdot 298 - \frac{\Delta c}{2} \cdot 298^{-2} \quad (26)$$

$$\Delta(B + a) = \Delta a (1 + \ln 298) + \Delta b \cdot 298 - \frac{\Delta c}{2} \cdot 298^{-2}. \quad (27)$$

Таким образом, расчет изменения теплоемкости ΔC_p , тепловых эффектов ΔH_T^0 , энтропии ΔS_T^0 , и энергии Гиббса ΔG_T^0 в результате протекания химической реакции сводится к вычислению изменений коэффициентов уравнения температурной зависимости теплоемкости и тепловых эффектов образования всех веществ – участников реакции в соответствии с правилами расчета по закону Гесса (для тепловых эффектов) и учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции. Изменение любой из величин a , b , c , A , B , $(B + a)$, а также C_p , ΔH , S и ΔG в ходе химической реакции



определяется из следующего уравнения

$$\Delta Z = (m\Delta Z_M + n\Delta Z_N) - (k\Delta Z_K + l\Delta Z_L), \quad (29)$$

где Z – обобщенный параметр, обозначающий любую из вышеуказанных величин.

Первое приближение Г. Улиха. В этом случае полагают, что $\Delta C_p = 0$, тогда из уравнения (20) следует

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (30)$$

Для многих реакций до температур 500–600 К приближение удовлетворительно.

Второе приближение Г. Улиха. Полагают, что $\Delta C_p = \text{const} = r$, тогда из (20) получают

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - r T M_0 \quad (31)$$

где

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} - 1 + \frac{298}{T} \quad (32)$$

Третье приближение. Температурный интервал определения ΔG_T^0 делят на участки, для каждого из которых выбирается одно значение ΔC_p . Это дает возможность существенно упростить расчеты в отличие от вычислений ΔG_T^0 с использованием зависимостей $\Delta C_p = f(T)$ в виде степенных рядов.

Метод приближенного расчета потенциала Гиббса одготипных реакций. Для конкретной группы соединений одного типа (например, для галогенидов одновалентных металлов MeX, где Me металлы, а X - галогены F, Cl, Br, J) выбирается одно среднее значение изменения энтропии ΔS в результате реакций



С помощью этого метода, используя известные значения тепловых эффектов, можно определять неизвестные значения ΔG_{298}^0 , так как

$$298 \Delta S_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta G_{298}^0 \approx \text{const} \quad (34)$$

Порядок выполнения работы

Каждый студент получает задание (см. табл. 2) с тем номером, под которым записана его фамилия в журнале посещаемости (у старосты группы). В каждом варианте задания выделена полужирным курсивом формула одного вещества, для которого нужно выписать из справочных таблиц термодинамических величин кроме значений энтальпии ΔH_{298}^0 , энтропии S_{298}^0 , теплоемкости C_p , также и коэффициенты a, b, c .

При этом следует сделать поправку, изменив знаки у показателей степени на противоположные, для определения истинного значения этих величин. Например, списывая с таблиц величины $b \cdot 10^3 = 3,4$ и $c \cdot 10^{-5} = 2,7$, в расчетах следует подставить в формулу соответственно $b = 3,4 \cdot 10^{-3}$ и $c = 2,7 \cdot 10^5$. Далее, следует обратить внимание на различные формулы теплоемкостей $C_{p,298}^0$ для реакций между неорганическими соединениями (13) и органическими соединениями (14).

При расчете энергии Гиббса химической реакции в формуле используется энтальпия, измеренная в кДж/моль или ккал/моль, а энтропия в Дж/моль К или кал/моль К. Обратит внимание на приведение этих единиц к одному масштабу.

При расчетах температуру выражать в градусах Кельвина: $T = t^{\circ}\text{C} + 273$.

Работа выполняется на двойном тетрадном листе, который подписывают, указывая фамилию, номер группы и номер варианта задания.

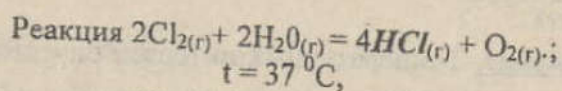
Если номер группы четный, то следует использовать данные из справочных таблиц, выраженные в калориях, если номер группы нечетный - то в джоулях (в таблицах приведены и те, и другие величины). Данные записывают в таблицу 2 (см. образец расчета) и расчеты производят с учетом стехиометрических коэффициентов. Выполнив восемь пунктов расчета, делают вывод о типе химической реакции (экзо - или эндотермическая) по знаку у величин ΔH_{298}^0 в первом пункте, а также о возможности (или невозможности)

самопроизвольного протекания ее в данных условиях по знаку величины ΔG_T в восьмом пункте. Полученный вывод записывают в девятый пункт расчетов.

Для проверки правильности расчетов получить у преподавателя контрольный лист с ответами и составить таблицу ответов (см. табл. 3):
Проверить правильность ответов у преподавателя.

Работа считается завершённой, если получены правильные ответы и защищены теоретические задания при беседе с преподавателем или по контрольным листам с тестовыми заданиями.

Пример выполнения задания (варианта 0б)



$$t = 37^\circ\text{C},$$

$$T = 273 + 37 = 310 \text{ K}$$

Таблица 2

	Cl ₂	H ₂ O	HCl	O ₂
ΔH_{298}° , кДж/моль	0	-241,84	-92,3	0
S_{298}° , Дж/(моль К)	223	188,74	186,7	205,03
$C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль К)	33,84	33,56	29,16	29,36
a			26,53	
$b \cdot 10^{-3}$			4,6	
$c \cdot 10^{-3}$			1,09	

1. Тепловой эффект реакции в стандартных условиях:

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ РЕАКЦИИ} = \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{ ПРОДУКТОВ} - \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{ РЕАГЕНТОВ},$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 4 \cdot (-92,3) - 2 \cdot (-241,84) = -369,2 + 483,68 = 114,48 \text{ кДж} = 114480 \text{ Дж}.$$

2. Теплоемкость 1 моля HCl_(г) при T = 310 K:

$$C_p^{\circ} = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2},$$

$$C_p^{\circ} = 26,53 + 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot 310 + 1,09 \cdot 10^{-3} / (310)^2 = 26,53 + 1,43 + 1,04 = 29,0 \text{ Дж/(моль К)}.$$

3. Тепловой эффект реакции при T = 310 K:

$$\sum \Delta C_p^{\circ} \text{ РЕАКЦИИ} = \sum \Delta C_p^{\circ} \text{ ПРОДУКТОВ} - \sum \Delta C_p^{\circ} \text{ РЕАГЕНТОВ},$$

$$\Delta H_{310}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \sum \Delta C_p^{\circ} (310 - 298),$$

$$\Delta C_p^{\circ} = 29,36 + 4 \cdot 29,16 - 2 \cdot 33,84 - 2 \cdot 33,56 =$$

$$= 29,36 + 116,64 - 67,68 - 67,12 = 146,0 - 134,8 = 11,2 \text{ Дж/(моль К)},$$

$$\Delta H_{310}^{\circ} = 114480 + 11,2 \cdot (310 - 298) = 114480 + 11,2 \cdot 12 = 114480 + 134,4 =$$

$$= 114614,4 \text{ Дж}.$$

4. Энтропия 1 моля HCl_(г) при C_p независимой от температуры:

$$S = \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta S,$$

$$\Delta S = C_{p,298}^{\circ} \ln (310)/(298) = 29,16 \ln (310)/(298) = 29,16 \cdot 0,04 = 1,166 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$S = 186,7 + 1,166 = 187,866 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

5. Энтропия химической реакции при стандартных условиях:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum \Delta S_{298}^{\circ} \text{ ПРОДУКТОВ} - \sum \Delta S_{298}^{\circ} \text{ РЕАГЕНТОВ}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 205,03 + 4 \cdot 186,7 - 2 \cdot 223 - 2 \cdot 188,74 = 205,03 + 746,8 - 446,0 - 377,48 = 951,83 - 823,48 = 128,35 \text{ Дж/К}.$$

6. Энтропия реакции при температуре 310 К:

$$\Delta S_{310} = \Delta S_{298}^{\circ} + \sum \Delta C_p \ln(310)/(298) = 128,35 + 11,2 \ln(310)/(298) = 128,35 + 11,2 \cdot 0,04 = 128,35 \cdot 0,448 = 128,79 \text{ Дж/К}.$$

7. Энергия Гиббса химической реакции при стандартных условиях:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} = 114480 - 298 \cdot 128,35 = 114480 - 38248,3 = 76231,7 \text{ Дж}.$$

8. Энергия Гиббса химической реакции при 310 К:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{310}^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} = 114614,4 - 310 \cdot 28,79 = 114614,44 - 39924,9 = 74689,54 \text{ Дж}.$$

9. Выводы: реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$) в данных условиях не протекает ($\Delta G > 0$).

Таблица 1

№ варианта	Реакция	Температура, °C
1 (А, Б)	$C_2H_5OH_{(ж)} + 3O_{2,(г)} = 2CO_{2,(г)} + 3H_2O_{(ж)}$	50
2 (А, Б)	$6C_{(графит)} + 3H_{2,(г)} = C_6H_6_{(ж)}$	400
3 (А, Б)	$CS_{2,(г)} + 3O_{2,(г)} = CO_{2,(г)} + SO_{2,(г)}$	120
4 (А, Б)	$CaCO_{3,(кр)} = CaO_{(кр)} + CO_{2,(г)}$	800
5 (А, Б)	$C_{10}H_8_{(кр)} + 12O_{2,(г)} = 10CO_{2,(г)} + H_2O_{(г)}$	130
6 (А, Б)	$C_2H_4_{(г)} + 2H_2O_{(ж)} = 2CO_{2,(г)} + 4H_{2,(г)}$	80
7 (А, Б)	$NH_3_{(г)} + HCl_{(г)} = NH_4Cl_{(г)}$	50
8 (А, Б)	$2P_2O_5_{(кр)} + 6H_2O_{(ж)} = 4H_3PO_4_{(ж)}$	40
9 (А, Б)	$CH_4_{(г)} + CO_{2,(г)} = 2CO_{(г)} + 2H_2_{(г)}$	90
10 (А, Б)	$4HCl_{(г)} + O_{2,(г)} = 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2,(г)}$	80
11 (А, Б)	$B_2O_3_{(кр)} + 3Mg_{(кр)} = 2B_{(кр)} + 3MgO_{(кр)}$	300
12 (А, Б)	$3As_2O_3_{(кр)} + 2O_{3,(г)} = 3As_2O_5_{(кр)}$	100
13 (А, Б)	$2H_2_{(г)} + CO_{(г)} = CH_3OH_{(г)}$	100
14 (А, Б)	$4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)} = 4NH_3_{(г)} + 5O_{2,(г)}$	77
15 (А, Б)	$2NO_{2,(г)} = 2NO_{(г)} + O_{2,(г)}$	67
16 (А, Б)	$Ca(OH)_{2,(кр)} = CaO_{(кр)} + H_2O_{(г)}$	387
17 (А, Б)	$S_{(ромб)} + 2H_2O_{(ж)} = SO_{2,(г)} + 2H_{2,(г)}$	90
18 (А, Б)	$C_2H_5OH_{(ж)} = C_2H_4_{(г)} + H_2O_{(ж)}$	60
19 (А, Б)	$C_2H_6_{(г)} = C_2H_4_{(г)} + H_2_{(г)}$	57
20 (А, Б)	$2CO_{(г)} + SO_{2,(г)} = S_{(ромб)} + 2CO_{2,(г)}$	70
21 (А, Б)	$2SO_{2,(г)} + O_{2,(г)} = 2SO_{3,(г)}$	37
22 (А, Б)	$SO_{2,(г)} + Cl_{2,(г)} = SO_2Cl_{2,(г)}$	75
23 (А, Б)	$KClO_3_{(кр)} = KCl_{(кр)} + 1,5O_{2,(г)}$	97
24 (А, Б)	$2Cl_{2,(г)} + 2H_2O_{(ж)} = 4HCl_{(г)} + O_{2,(г)}$	37
25 (А, Б)	$CH_4_{(г)} + Cl_{2,(г)} = CH_3Cl_{(г)} + HCl_{(г)}$	47
26 (А, Б)	$2H_2S_{(г)} + SO_{2,(г)} = 2H_2S_{(г)} + 3S_{(ромб)}$	57

^{*)} C₂H₅OH см. как C₂H₆O

Номер вопроса	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Номер правильного ответа в контрольном листе									

Контрольные вопросы

1. Что изучает термодинамика?
2. Термодинамические параметры системы.
3. Что такое равновесные системы?
4. Возможные условия протекания химических реакций.
5. Что такое изобарно-изотермический процесс?
6. Первый закон термодинамики.
7. Эквивалентность теплоты и работы.
8. Понятие работы в изобарно-изотермическом процессе.
9. Внутренняя энергия, энтальпия образования простого и сложного химических веществ.
10. Свойства функций состояния.
11. Закон Г.И. Гесса. Тепловой эффект реакции, его знак.
12. Следствия из закона Гесса.
13. Методы расчета энтальпии.
14. Теплоемкость веществ при постоянном давлении, зависимость теплоемкости от температуры.
15. Температурная зависимость теплового эффекта (уравнение Кирхгофа).
16. Обратимые и необратимые процессы.
17. Второй закон термодинамики, его статистическая природа.
18. Энтропия как функция состояния системы.
19. Связь изменения энтропии с температурой.
20. Абсолютная энтропия и третий закон термодинамики.
21. Тепловая теорема Нернста.
22. Постулат Планка.
23. Энтропия химической реакции, методы ее расчета.
24. Определение направления и предела протекания реакции по значению энергии Гиббса химической реакции.
25. Методы приближения при расчетах энергии Гиббса химической реакции.
26. Основы метода точного расчета энергии Гиббса химической реакции.

Подписано в печать 14.03.18. Формат 84x108/32
Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Бумага мелованная. Усл. Печ. л. – 3,36.
Тираж 55 экз.

Издательство Современного технического университета
390048, г. Рязань, ул. Новоселов, 35А.
(4912) 30-06-30, 30 08 30